

# UTJECAJ UKLANJANJA ORGANSKE TVARI TLA NA SORPCIJSKO/DESORPCIJSKO PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA

---

Tijan, Paola

Master's thesis / Diplomski rad

2020

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:184:290456>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-11-25**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Paola Tijan

UTJECAJ UKLANJANJA ORGANSKE TVARI TLA NA SORPCIJSKO/DESORPCIJSKO  
PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA

Diplomski rad

Rijeka, 2020. godina

SVEUČILIŠTE U RIJECI

MEDICINSKI FAKULTET

DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ SANITARNOG INŽENJERSTVA

Paola Tijan

UTJECAJ UKLANJANJA ORGANSKE TVARI TLA NA SORPCIJSKO/DESORPCIJSKO  
PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA

Diplomski rad

Rijeka, 2020. godina

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

Završni rad obranjen je dana 16.7.2020. na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

1. izv. prof. dr. sc. Ivana Gobin, dipl. sanit. ing.

2. izv. prof. dr. sc. Marin Tota, mr. ph.

3. izv. prof. dr. sc. Dalibor Broznić, dipl. sanit. ing.

Rad ima 68 stranica, 13 slika, 13 tablica, 31 literaturni navod.

## ZAHVALA

Zahvaljujem se svojem mentoru izv. prof. dr. sc. Daliboru Brozniću na nesebičnoj pomoći, prenesenom znanju, te konstruktivnim kritikama i savjetima.

Također se zahvaljujem svim zaposlenicima Zavoda za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci, a ponajviše višem tehničaru Hrvoju Križanu mag. med. lab. diagn. na pruženoj pomoći prilikom izrade praktičnog dijela rada.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Ivani Gobin koja mi je svojom upornošću ukazala na važnost studentskih projekata i samim time uljepšala studiranje.

Zahvaljujem se obitelji i prijateljima na pruženoj podršci tijekom studija.

## SAŽETAK

Tlo je površinski sloj Zemljine kore koji ima brojne uloge. Jedna od najvažnijih je osiguravanje hrane za ljude i životinje. S obzirom na rastuću populaciju na Zemlji, raste i potreba za hranom. Samim time poljoprivrednici se trude u kraćem vremenu, proizvesti više hrane, te posežu za kemijskim supstancama zvanim pesticidi.

Cilj ovog istraživanja bio je istražiti utjecaj organske tvari tla na sorpcijsko/desorpcijske procese imidakloprida. Analizirana su četiri tla s područja Hrvatske, ispitane su njihove fizikalno-kemijske karakteristike te udio humusa i njegov sastav, potom je tlima uklonjena organska tvar te su na njima provedeni sorpcijsko/desorpcijski procesi imidakloprida. Ravnotežna koncentracija imidakloprida određena je HPLC analitičkom tehnikom. Za prikaz ravnotežnih procesa sorpcije/desorpcije korišteni su Freundlichov i Langmuirov model izoterme.

Freundlichov model pokazao se bolji za opisivanje sorpcijsko/desorpcijskih procesa imidakloprida u odnosu na Langmuirov model, te su dobiveni parametri Freundlichovim modelom korišteni za utvrđivanje utjecaja karakteristika tla na sorpcijsko/desorpcijsko ponašanje imidakloprida u tlu. Dobivene su izoterme L oblika. Kod tala s uklonjenom organskom tvari vrijednosti kapaciteta sorpcije/desorpcije su niži u odnosu na netretirana tla. Srednja vrijednost faktora  $K_{OC}$  za netretirano tlo iznosi 193,22 kg/L, a za tretirano 370,80 kg/L što imidaklopid svrstava u kategoriju srednje pokretnih mikrozagađivala.

Utvrđena je pozitivna ovisnost između organskog ugljika, udjela gline, kapaciteta izmjene kationa na koeficijent sorpcije ( $K_F$ ) odnosno desorpcije ( $K_{Fd}$ ) kod netretiranih tala, dok je ta ovisnost manja kod tretiranih tala. Višestrukom linearnom regresijom utvrđeno je da je parametar „organski ugljik“ dominantan u sorpcijsko/desorpcijskim procesima imidakloprida u

tlu, što dovodi do zaključka da organska tvar znatno utječe na procese sorpcije i desorpcije mikrozagadivala.

Ključne riječi: imidaklopid, sorpcija, desorpcija, organska tvar, HPLC, Freundlichove izoterme

## SUMMARY

Soil represents the surface layer of the Earth's crust, and it has many roles. One of the most important roles is providing food for humans and animals. With the expansion of the world's population, the need for food also grows. As a result, farmers are trying to produce more food in a shorter time using chemicals called pesticides.

The aim of this research was to investigate the influence of organic matter content on the sorption/desorption processes of imidacloprid. For that purpose four soils with different physicochemical properties from coastal regions of Croatia were used. Furthermore, the sorption/desorption processes of imidacloprid in soils with reduced organic matter content were also investigated. The equilibrium concentration of imidacloprid was determined by HPLC analytical technique. To describe the imidacloprid equilibrium sorption/desorption processes, the Freundlich and Langmuir isotherm models were used. The Freundlich model proved to be better for description of the imidacloprid sorption/desorption processes compared to the Langmuir model, so the parameters obtained with the Freundlich model were used to determine the influence of soil characteristics on the sorption/desorption behaviour of imidacloprid. In all analysed soils imidacloprid isotherms were of L-shape. In soils with reduced organic matter, the values of sorption/desorption capacity were lower compared to untreated soils. The mean values of the  $K_{OC}$  factor for untreated and treated soils were 193.22 and 370.80 kg/L, classifying imidacloprid in the category of medium mobile micro pollutants.

Results of the research indicate a positive dependence between organic carbon, clay content, cation exchange capacity and the sorption ( $K_F$ ) and desorption ( $K_{Fd}$ ) coefficients found in untreated soils, while this dependence was lower in treated soils. Multiple linear regression showed that organic matter content was the predominant soil characteristic influencing the



sorption/desorption processes of imidacloprid in the soil, leading to the conclusion that organic matter significantly affects the processes of sorption and desorption of imidacloprid in analyzed soils.

Key words: imidacloprid, sorption, desorption, organic matter, HPLC, Freundlich isotherms

## SADRŽAJ

<b>1. UVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1. POLJOPRIVREDA .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2. TLO.....</b>	<b>2</b>
1.2.1. FUNKCIJE TLA.....	3
1.2.2. MEHANIČKI SASTAV (TEKSTURA) TLA .....	3
1.2.3. KISELOST TLA.....	6
1.2.4. ORGANSKA TVAR TLA.....	8
<b>1.3. PODZEMNE VODE .....</b>	<b>11</b>
<b>1.4. PESTICIDI.....</b>	<b>12</b>
1.4.1. IMIDAKLOPRID .....	13
<b>1.5. SORPCIJA I DESORPCIJA.....</b>	<b>14</b>
1.5.1. KVANTITATIVAN PRIKAZ PROCESA SORPCIJE I DESORPCIJE.....	15
1.5.2. MODELI ZA OPISIVANJE RAVNOTEŽNIH REAKCIJA PROCESA SORPCIJE I DESORPCIJE ORGANSKIH MIKROZAGAĐIVALA NA ČESTICAMA TLA .....	18
1.5.2.1. MODEL RAVNOTEŽNE RASPODIJELE .....	18
1.5.2.2. KOEFICIJENT RASPODIJELE ORGANSKOG MIKROZAGAĐIVALA IZMEĐU ORGANSKOG UGLJIKA I VODE .....	19
1.5.2.3. MODELI ZA OPISIVANJE NELINEARNE SORPCIJE I DESORPCIJE .....	20
<b>2. CILJ .....</b>	<b>23</b>
<b>3. MATERIJALI I METODE .....</b>	<b>24</b>
<b>3.1. MATERIJALI .....</b>	<b>24</b>
3.1.1. KEMIKALIJE.....	24
3.1.2. INSTUMENTI.....	24
3.1.3. UZORCI TLA.....	25
<b>3.2. METODE .....</b>	<b>25</b>
3.2.1. ODREĐIVANJE MEHANIČKOG SASTAVA TLA .....	25
3.2.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI TLA U VODI I OTOPINI KALCIJEVOG KLORIDA .....	26
3.2.3. ODREĐIVANJE HIDROLITIČKE KISELOSTI.....	27
3.2.4. ODREĐIVANJE KOLIČINE IZMJENJIVIH KATIONA (KIK).....	27
3.2.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA HUMUSA U TLU BIKARBONATNOM METODOM.....	28
3.2.6. UKLANJANJE ORGANSKE TVARI TLA VODIKOVIM PEROKSIDOM .....	28
3.2.7. SORPCIJA I DESORPCIJA IMIDAKLOPRIDA NA TLU.....	29
3.2.8. KROMATOGRAFSKA ANALIZA IMIDAKLOPRIDA.....	30
3.2.9. STATISTIČKA ANALIZA PODATAKA .....	31

<b>4. REZULTATI I RASPRAVA .....</b>	<b>31</b>
4.1. MEHANIČKI SASTAV TLA.....	32
4.2. KISELOST TLA I KAPACITET IZMJENJIVIH KATIONA.....	33
4.3. ORGANSKA TVAR U TLU .....	35
4.4. SORPCIJA I DESORPCIJA IMIDAKLOPRIDA .....	36
4.4.1. PROCJENA PARAMETARA NELINEARNIH MODELA ZA OPTIMIRANJE PODATAKA SORPCIJSKIH I DESORPCIJSKIH IZOTERMI.....	36
4.4.2. UTJECAJ ORGANSKE TVARI NA SORPCIJU/DESORPCIJU IMIDAKLOPRIDA .....	40
4.4.3. KOEFICIJENT $K_{oc}$ ANALIZIRANIH TALA.....	42
4.5. SORPCIJSKO/DESORPCIJSKE IZOTERME IMIDAKLOPRIDA.....	43
4.6. STATISTIČKA ANALIZA SORPCIJE/DESORPCIJE IMIDAKLOPRIDA .....	47
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>51</b>
<b>6. LITERATURA.....</b>	<b>52</b>
<b>7. POPIS SLIKA.....</b>	<b>56</b>
<b>8. POPIS TABLICA .....</b>	<b>57</b>
<b>9. ŽIVOTOPIS.....</b>	<b>58</b>

# 1. UVOD

## 1.1. POLJOPRIVREDA

Poljoprivreda je najstarija gospodarska djelatnost uzgoja životinja i biljaka, primarno radi proizvodnje hrane za prehranu ljudi. Svrha poljoprivrede je ostvariti maksimalni prinos po jedinici površine. Dobivene sirovine mogu se koristiti kao takve ili se mogu dalje prerađivati. U Republici Hrvatskoj, poljoprivreda ima veliku zadaću u održavanju razvitka ruralnih krajeva, odnosno Slavonije, Baranje i središnje Hrvatske. [1]



**Slika 1.** Raspodjela Hrvatske po županijama (dostupno na:

<https://moj.izzi.hr/DOS/1660/1753.html>).

Svakim danom svjetska populacija raste, a samim time raste i potreba za hranom što znači da se i poljoprivreda mora ubrzati, odnosno u kraćem vremenu proizvesti veća količina određene namirnice. Veća potražnja dovela je do razvitka novih metoda i tehnologija uzgoja te automatizacije opreme. Na taj način bilo je moguće proizvesti do tada nezamislivu količinu hrane. Ubrzanjem poljoprivrede, došlo je do iscrpljivanja tla, odnosno esencijalnih elemenata koji su bili ključni za razvitak neke kulture. Tako se počelo dodavati umjetno gnojivo koje je nadomještalo izgubljene hranjive tvari. [2]

Opće je poznato da u ekosustavu dolazi do kružne izmjene energije odnosno poznato je postojanje hranidbenih lanaca. Glodavci, insekti i određene biljke uništavaju poljoprivredne usjeve. Kako bi čovjek spasio usjeve na neki način morao je prekinuti hranidbeni lanac. Tako su se počeli razvijati različiti načini koji bi spriječili dolazak insekata i glodavaca u blizinu usjeva. U početku su to bili prirodni načini (npr. posipanje pepela oko usjeva da bi se spriječio prodor puževa), a kasnije su razvijene razne kemikalije takozvani pesticidi. S obzirom na njihovu učinkovitost, počeli su se primjenjivati u velikim količinama i na taj način je čovjek započeo narušavati prirodnu ravnotežu ekosustava. [3]

Danas se proizvodnja sve više premješta u staklenike i plastenike. S obzirom na smanjenu plodnost tla i vremenske neprilike, određene sorte biljaka ne uspijevaju te ih se premješta u kontrolirane uvijete. Na taj način voće ili povrće koje uspijeva npr. samo ljeti, dobiva se tijekom cijele godine. [3]

## 1.2. TLO

Tlo je nositelj važnih funkcija za život na Zemlji. Ono čini površinski sloj Zemljine kore, odnosno osnova je za rast i razvoj biljaka. Tlo je nastalo mrvljenjem i raspadanjem rastresitih

stijena pod utjecajem klime, reljefa i živih organizama te pod utjecajem raznih procesa kao što su trošenje minerala ili razgradnja organske tvari. [4]

Kruta faza tla sastavljena je od organskog (5%) i anorganskog dijela (45%, uglavnom ga čine mineralne tvari), dok tekuću fazu čini voda u kojoj su otopljene organske i anorganske tvari. Također, u tlu se može pronaći i plinovita faza koju čine kisik, dušik, argon i ugljikov dioksid. Udjeli vode i zraka u tlu su obrnuto proporcionalni, odnosno tlo bogato zrakom biti će slabo opskrbljeno vodom i obratno. Voda ima veliki utjecaj na samu strukturu tla, prozračnost, kruženje organskih i mineralnih tvari te na vodozračni i toplinski režim, stoga se može reći da je hidrološki ciklus jedan od najvažnijih procesa u prirodi. [5]

#### 1.2.1. FUNKCIJE TLA

Najvažnija funkcija tla je da ono uvjetuje i osigurava postojanje života na Zemlji. Ono regulira kemijski sastav atmosfere, akumulira organsku tvar i s njom kemijsku energiju na Zemljinoj površini, izvor je hrane za ljude i životinje, ali isto tako i stanište.

S obzirom da je tlo smješteno između litosfere i atmosfere, te je u neposrednom kontaktu sa biosferom i hidrosferom, tlo ima značajnu ulogu u primanju i akumuliranju raznih tvari koje na njega dopijevaju (teški metali, organska tvar). Važno je napomenuti da tlo služi kao prirodni filter vode, odnosno pročišćava oborinsku vodu do čiste podzemne vode. [6]

#### 1.2.2. MEHANIČKI SASTAV TLA

Tekstura tla predočava udio pojedinačnih čestica u ukupnoj čvrstoj fazi tla. Krute čestice mogu se razlikovati po veličini i obliku te su tako i klasificirane (prikazano u tablici 1).

**Tablica 1.** Klasifikacija čestica tla na temelju njihove veličine.

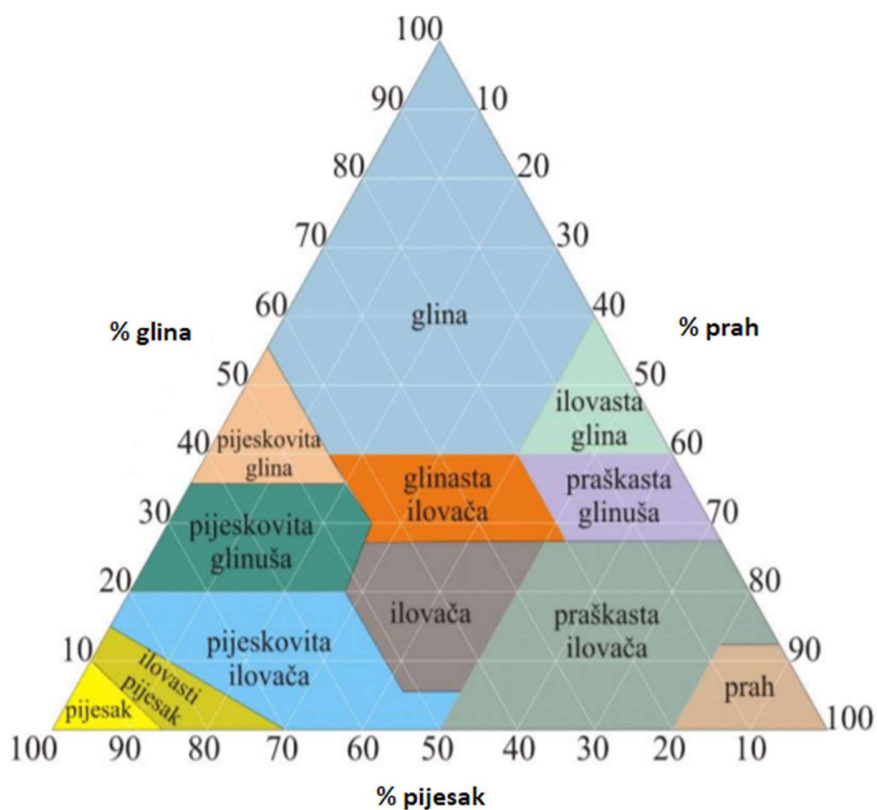
Naziv frakcije	Veličina čestica / mm
<b>Kamen</b>	>20
<b>Šljunak</b>	2-20
<b>Krupni pijesak</b>	0,2-2
<b>Sitni pijesak</b>	0,02-0,2
<b>Prah</b>	0,002-0,02
<b>Glina</b>	<0,002

Ukoliko je poznat kvantitativni odnos određenih krutih čestica u analiziranoj masi tla, primjenjuje se klasifikacija prema Atterbergu, koja dijeli tlo na teksturne oznake (prikazano u tablici 2). [7]

**Tablica 2.** Teksturane oznaka tla prema Atterbergu.

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

Također, postoji i podjela po Driesenu koja dijeli tlo u dvanaest teksturnih klasa dobivenih kombinacijom različitih udjela gline, praha i pijeska, što je prikazano slikom 2. [8]



**Slika 2.** Trokut teksturnih klasa tla (izvor slike: prilagođeno prema M. Kucelj, 2016)

Fracija pijeska nastaje mehaničkim trošenjem stijena. Tla bogata pijeskom vrlo su propusna i slabo zadržavaju vodu, ona su prozračna jer pijesak ne bubri. Pjeskovita tla imaju loše kemijske značajke što znači da imaju malu moć adsorpcije, no takva tla imaju dobre fizikalne značajke.



Frakcija praha je po karakteristikama između pijeska i gline. U suhom stanju je vezana, slabo se lijepi i ne bubri, no frakcija praha dobro drži vodu i slabo je propušta. Tla bogata prahom su nestabilna odnosno lako se zbijaju i sklona su kondenzaciji.

Frakcija gline je najsitnija i najaktivnija frakcija krute faze tla. U suhom stanju glina je tvrda, veže velike količine vode, bubri i lijepi se. Glina ima izvrsne kemijske značajke odnosno veliku moć adsorpcije.

Ilovasta tla najidealnija su za rast i razvitak biljaka jer posjeduju karakteristike i pjeskovitih i glinastih tala. [7]

### 1.2.3. KISELOST TLA

Kiselost tla određuju organski i mineralni dijelovi tla, a izražava se kao pH vrijednost odnosno udjelom slobodnih vodikovih iona ( $H_3O^+$ ). pH vrijednost od 1 do 6 predstavlja kiseli medij, 7 predstavlja neutralni medij, a od 8 do 14 lužnati medij. pH tla ima utjecaj na razne značajke tla kao npr. pokretljivost i raspoloživost esencijalnih elemenata i organskih tvari, onečišćenje tla, protok vode i zraka te na stabilnost agregata u tlu.

Kiselost tla dijeli se na aktualnu kiselost, izmjenjivu kiselost i hidrolitičku kiselost.

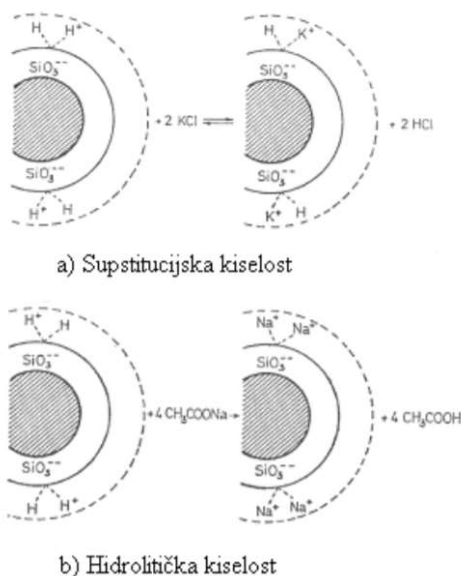
Aktualna, odnosno trenutna kiselost, prikazuje prisutnost slobodnih vodikovih ( $H_3O^+$ ), hidroksilnih ( $OH^-$ ) i/ili aluminijskih ( $Al^{3+}$ ) iona u vodenoj otopini tla. Navedeni ioni mogu biti vezani za koloide, no mogu se i supstituirati s drugim ionima. U tablici 3 prikazana je kategorizacija aktualne (trenutne) kiselosti prema Schefferu i Schachtschabelu. [5,9]

**Tablica 3.** Kategorizacija aktualne kiselosti.

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

Izmjenjiva, odnosno supstitucijska kiselost tla ovisna je o prisutnosti vodikovih iona te dijelom iona aluminija i željeza. Pod utjecajem neutralnih soli (npr. 1 M KCl), ovi ioni se otpuštaju s sorpcijskog kompleksa u vodenu fazu tla. Supstitucijska kiselost upućuje na stanje sorpcijskog kompleksa, ali i na faktore koji utječu na hranidbenu funkciju tla. Dodavanjem veće količine umjetnog gnojiva, dolazi do izmjene kiselosti tla te je zbog toga određivanje ove vrste kiselosti sastavni dio kemijskih analiza tla.

Hidrolitička kiselost tla određuje se tijekom neutralizacije tla pomoću višebaznih mineralnih kiselina. Ovom reakcijom, ne dolazi do supstitucije svih vodikovih iona lužinama. Jedan dio aktiviran je neutralnim solima kao što je KCl, a drugi dio solima kalijevog ili natrijevog acetata, koje mogu zamijeniti većinu  $H_3O^+$  i  $Al^{3+}$  iona prisutnih na određenom sorpcijskom kompleksu.



**Slika 3.** Supstitucijska i hidrolitička kiselost tla prema Gračaninu (izvor slike: Mutavdžić Pavlović D.; Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje)

Važno je napomenuti da tlo posjeduje i pufernu moć, odnosno sposobnost da smanji ili čak onemogući promjenu pH na način da vezuje određene ione za sorpcijski kompleks. Danas, zbog načina života, antropogeni čimbenici kao što su blizina industrije, gnojidba i neadekvatna obrada površina, uvelike imaju utjecaj na tlo te mogu potaknuti promjenu u pH vrijednosti. [10]

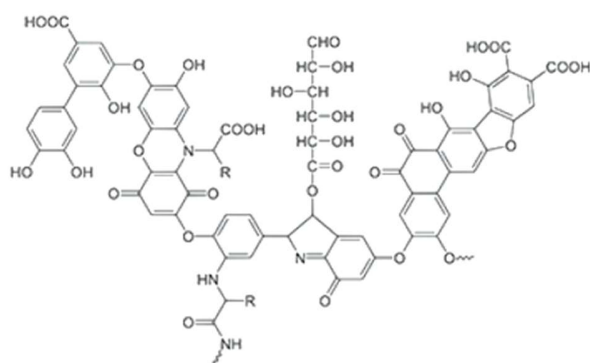
#### 1.2.4. ORGANSKA TVAR TLA

Organska tvar podijeljena je na živu i neživu. U živu organsku tvar ubraja se flora i fauna prisutna u tlu, dok neživu organsku tvar sačinjavaju biljni i životinjski ostaci koji kemijskom, mikrobiološkom i fizikalnom razgradnjom tvore humus. Organska tvar prisutna je na svim dubinama tla, kako na površini tako i u dubini tla. Ona nastaje kroz nekoliko procesa kao što su razgradnja pomoću mikroorganizama, mehaničko usitnjavanje, enzimsko cijepanje te mnogi drugi mikrobiološki procesi.

S obzirom na veličinu, organska tvar se može podijeliti na humus i na inertnu organsku tvar. Inertnu organsku tvar čine velike organske čestice, koje zadržavaju strukturu žive tvari, dok humus čine sitne čestice koje imaju svojstva koloida. Humusne čestice karakterizirane su velikom specifičnom površinom, nepolarnošću i visokom poroznošću. One su vrlo važne za stvaranje strukture tla, ali i za njeno održavanje. Klima, vegetacija, topografija terena i matični supstrat čimbenici su koji utječu na količinu humusa u tlu.

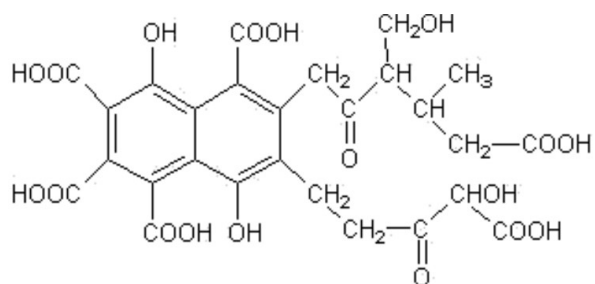
Humusne tvari mogu se podijeliti u specifične i nespecifične. Specifične humusne tvari nastaju procesom humifikacije, odnosno mikrobiološkim i biokemijskim procesom truljenja organskih tvari u prirodi. To su kompleksni spojevi u koje spadaju huminske kiseline (slika 4), fulvinske kiseline (slika 5) i humini.

Prilikom ekstrakcije huminskih kiselina koriste se lužine (npr. NaOH) čime dolazi do njihovog otapanja i stvaranja tamno obojenog ekstrakta (pH 8). Nakon toga talože se kiselim otapalom. Huminske kiseline i njihove soli teško su topive i ne ispiru se. Zbog toga su u prirodi prisutne samo u gornjem dijelu tla u obliku gela. Budući da imaju veliku sposobnost sorbiranja i zadržavanja vode, te zbog toga što služe kao rezerva biogenih elemenata, simulatora rasta i antibiotika huminske kiseline imaju važan utjecaj na svojstva plodnosti tla. [11]



**Slika 4.** Struktura huminske kiseline (izvor slike: <http://www.earthgreen.com/humic-vs-fulvic-acids>)

Fulvinske kiseline mogu se naći u ekstraktu nakon procesa taloženja huminskih kiselina. Ekstrakt je žute do blijedo crvene boje. Ove kiseline otapaju se u vodi i u polarnim otapalima (npr. metanol) neovisno o pH vrijednosti. Fulvinske kiseline stvaraju kompleksne spojeve s metalima kao to su željezo i aluminij te na taj način sudjeluju u procesu trošenja u tlu.



**Slika 5.** Struktura fluvinske kiseline (izvor slike: [https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structure-of-fulvic-acid-FA-by-Buffle-10\\_fig1\\_236347209](https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structure-of-fulvic-acid-FA-by-Buffle-10_fig1_236347209))

Humini su netopive, prostorno umrežene molekule, odnosno nije ih moguće ekstrahirati lužinama. Ove humusne tvari su inertne za procese u tlu i svojstva tla.

Huminske i fulvisne kiseline važne su u procesima zadržavanja tvari u tlima. One zbog svoje velike površine te hidrofobnih i hidrofilnih osobina ulaze u interakcije s polarnim i nepolarnim tvarima te tako na prirodan način reguliraju unos hranjivih tvari u biljku (mikroelementi potrebni za rast i razvoj biljke). Što je tlo bogatije humusom, to je ono plodnije.

S obzirom na sadržaj humusa u tlu, tlo se može podijeliti u pet kategorija:

1. Vrlo slabo humozna (manje od 1%),
2. Slabo humozna (1 – 3%),
3. Dosta humozna (3 – 5%),
4. Jako humozna (5 – 10%),
5. Vrlo jako humozna tla (više od 10%). [11]

### 1.3. PODZEMNE VODE

Više od 70% Zemlje prekriveno je vodom. Od toga mora i oceani zauzimaju 97,39%, podzemne vode 1,7%, a ostalo otpada na rijeke i jezera.

Kao što sam naziv kaže, podzemne vode nalaze se ispod Zemljine površine, odnosno zauzimaju šupljine unutar geoloških struktura. Podzemne vode nastaju procesom infiltracije. Na infiltraciju utječu oborine, karakteristike tla, pokrovne naslage, saturacija tla, nagib terena i evapotranspiracija.

Kako se voda kreće po površini Zemlje, tako se kreće i u podzemlju, te na taj način odnosi razna suspendirana i otopljena mikrozagađivala. Onečišćenje podzemne vode pesticidima predstavlja veliki problem jer ista predstavlja najveći izvor vode za piće. Dubina podzemne vode, topografija, klima, te proces navodnjavanja uvelike utječu na ispiranje mikrozagađivala s površine tla. Ukoliko se podzemna voda nalazi nekoliko metara ispod same površine, to

smanjuje filtarsku moć tla. Isto tako važna je i propusnost tla. Pjeskovita tla više su propusna od glinenih, te je kod takvih tala kvaliteta podzemnih voda lošija. [12]

#### 1.4. PESTICIDI

Rastom populacije dolazi do sve veće potrebe za hranom. Samim time razvija se poljoprivreda te se u sve većim količinama počinju upotrebljavati stari ali i pronalaziti novi pesticidi. Pesticidi su sredstva kemijskog ili biološkog podrijetla namijenjeni suzbijanju štetnih biljnih i životinjskih vrsta te se dijele prema cilju djelovanja (insekticidi, herbicidi, fungicidi, rodenticidi, itd.), toksičnosti, načinu primjene, aktivnoj tvari (neonikotinoidi, organofosfati, karbamati, itd.), agregatnom stanju (formulaciji), putu ulaska u organizam i načinu djelovanja. [13]

Danas poljoprivredna industrija koristi velike količine pesticida kako bi zaštitila biljke i time poboljšala kvalitetu konačnog proizvoda. Procjenjuje se da se proizvodi 5 milijuna tona pesticida godišnje, a od toga se 12% koristi u privatnom sektoru. Korištenje pesticida problem je za cijeli ekosustav. Pesticidi su vrlo djelotvorni i štite biljne vrste, no neki od njih su neselektivni te na taj način uništavaju biljne i životinjske vrste koje nisu štetne za određeni usjev. Problem koji se javlja zbog prevelike uporabe pesticida je rezistencija nametnika na pesticid, odnosno pojava otpornosti. Od iznimne je važnosti pravilna uporaba pesticida te poštivanje propisanih normi i pravilnika.

Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN 14/2014) govori o umjerenoj i pravilnoj primjeni pesticida te o edukaciji korisnika i proizvođača istog. Ovaj zakon zabranjuje primjenu pesticida iz zraka te nalaže obavještanje javnosti o tretiranju površine te o akutnim i kroničnim učincima samog pesticida. [14]

Najveća katastrofa povezana s pesticidima je ona o DDT-u (diklor-difenil-trikloretno). DDT spada u organoklorne insekticide koji su vrlo postojani i dugo se zadržavaju u tlu. Razvio se nakon Drugog svjetskog rata u svrhu suzbijanja nametnika (uši i krpelja) na vojnicima. Nedugo nakon početka njegove primjene primijećeni su negativni utjecaji na ekosustav. DDT utječe na ptice, odnosno na ljusku jajeta, koja postaje pretanka te dolazi do preranog izljetanja ptica. To utječe na njihov rast i razvoj. Daljnja istraživanja pokazala su negativan utjecaj DDT-a na čovjeka (rak dojke, neplodnost, feminizacija kod muškaraca itd. ). U 80-im godinama prošlog stoljeća ovaj insekticid je bio zabranjen u većini zemalja Europe, a 2001. godine, Stockholmskom konvencijom, njegova upotreba i proizvodnja zabranjena je diljem svijeta. Iako je zabranjen prije 19 godina, danas se i dalje može detektirati u prirodi. DDT je zapravo prikaz onoga što se može dogoditi sa svakim pesticidom, ukoliko nisu provedena detaljna istraživanja prije stavljanja na tržište, pesticid može prouzročiti veliku štetu za cijeli ekosustav. [15]

#### 1.4.1. IMIDAKLOPRID

Imidakloprid je insekticid koji spada u skupinu neonikotinoida. Neonikotinoidi posjeduju specifično djelovanje na insekte, a nisko su štetni za sisavce i okoliš te se zato upotrebljavaju u poljoprivredi i veterini. Uz imidakloprid u skupinu neonikotinoida spadaju još i acetamiprid, nitempiram, dinotefuran i tiametoksam. Neonikotinoidi su slične strukture kao i nikotin, stoga djeluju na nikotinsku podskupinu acetilkolinskih receptora (centralni živčani sustav), čime se ne otpušta acetilkolin i dolazi do paralize prijenosa živčanih impulsa.

Imidakloprid [1-(6-kloro-3-piridilmetil)-N-nitroimidazolin-2-ilidenamin] je prvi komercijalno sintetizirani neonikotinoid, koji je već u kasnim 90-ima postao najupotrebljavaniji pesticid diljem svijeta. Imidakloprid je sistemski insekticid, što znači da ga biljke uzimaju iz zemlje ili kroz lišće



te se on širi po svim dijelovima biljke. Insekti koji se hrane tom biljkom istovremeno hrane se i imidaklopridom i na taj način ga unose u organizam, a on im oštećuje živčani sustav.

S obzirom na razlike u građi živčanog sustava insekata i sisavaca, kod čovjeka nema opasnosti od oštećenja živčanog sustava. No poljoprivrednici koji često rukuju s imidaklopridom prijavili su simptome kao što su iritacija kože i očiju, vrtoglavicu te poteškoće s disanjem. [16]

## 1.5. SORPCIJA I DESORPCIJA

Pojam sorpcija obuhvaća dva procesa, apsorpciju i adsorpciju. Pojam apsorpcije odnosi se na proces ravnomjerne raspodjele određene komponente, tekuće ili plinovite faze, unutar druge komponente, tekuće ili krute faze, koja ima ulogu otapala. Pojam adsorpcije odnosi se na vezanje određene komponente, vodene ili plinovite faze, na površinu druge komponente. Tvari koje se adsorbiraju nazivaju se sorbati, a pojam sorbens označava fazu na koju se sorbati vežu.

Adsorpcija je spontani proces u kojem dolazi do kompeticije sorbata za mjesto na sorbensu. Najčešće na sorbensu su već vezane određene molekule koje moraju promijeniti svoj položaj ili se deadsorbirati od sorbensa. Adsorpcija na graničnoj fazi heterogenog sustava moguća je jedino ako nove molekule koji se adsorbiraju na sorbens smanjuju njegovu površinsku energiju.

Kod apsorpcije ne dolazi do kompeticije sorbata za mjesto na sorbensu, niti do deapsorpcije. Apsorpcija je proces prijenosa čestica iz jedne u drugu fazu (npr. otapanje plinova u tekućini).

S obzirom na vrstu veze koja se uspostavlja između sorbata i sorbensa, razlikuju se dva oblika sorpcije; fizikalna sorpcija (fizisorpcija) i kemijska sorpcija (kemisorpcija).

Kod fizikalne sorpcije molekule se vežu na površinu krutine slabim intramolekulskim silama. Događa se pri nižim temperaturama, odnosno padom temperature dolazi do brže sorpcije sorbata

na sorbens, te je moguće da se na već stvoreni sloj sorbiranih molekula (monomolekularni), sorbiraju i druge tvari. Fizisorpcija ovisi o svojstvima sorbata, a brzina sorpcije je velika te se brzo postiže ravnoteža.

Kemijska sorpcija se zbiva na višim temperaturama (s porastom temperature raste broj sorbiranih molekula), molekule se vezuju na površinu kemijskim silama koje su jače nego fizičke pa dolazi do prijenosa elektrona između sorbata i sorbiranih molekula. Sorbens i sorbat vezani su vezom koja nalikuje pravoj kemijskoj vezi. Za razliku od prave kemijske veze, u kemisorpcijskoj vezi nastali produkt ne može se izolirati. Kod ove vrste sorpcije vrijedi pravilo monomolekulskog sloja, odnosno ne postoji mogućnost sorbiranja drugih molekula na već sorbirani sloj.

Desorpcija je proces suprotan sorpciji. Nakon toplinskog kretanja, molekule dobivaju dovoljnu količinu kinetičke energije što dovodi do odvajanja sorbata od sorbensa. Tijekom vremena raste broj desorbiranih molekula, a smanjuje se broj adsorbiranih molekula. Na taj način se postiže dinamička ravnoteža (sorpcijska ravnoteža) u sustavu, odnosno isti broj molekula je sorbiran i desorbiran. [17,18]

#### 1.5.1. KVANTITATIVAN PRIKAZ PROCESA SORPCIJE I DESORPCIJE

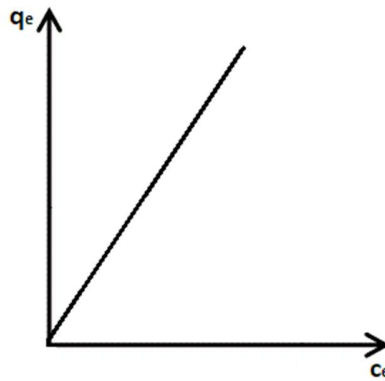
Kao prikaz rezultata sorpcije/desorpcije najčešće se koriste adsorpcijske izoterme, te matematički modeli koji prikazuju odnos sorbirane količine tvari vezane po jedinici mase sorbensa ( $q_{eq}$  (mg/kg)) i ravnotežne koncentracije sorbata u vodenoj fazi ( $\gamma_{eq}$  (mg/L)) pri stalnoj temperaturi. Sorpcijski podatci dobiveni iz nekog sustava sorbat/sorbens, tijekom sorpcijske ravnoteže, služe za dobivanje sorpcijskih izoterma kako bi se mogla opisati sorpcija organskih mikrozagađivala na odgovarajućem sorbensu, odnosno tlu ili sedimentu.

Postoje četiri glavna oblika sorpcijskih izoterma koje opisuju sorpciju određenih mikrozagađivala na krutu fazu:

1. C izoterma
2. L izoterma
3. H izoterma
4. S izoterma.

C izoterma (Slika 6.) je vrlo jednostavna pa se u većini slučajeva koristi za aproksimaciju pri niskim koncentracijama mikrozagađivala ili pri uskom području koncentracija. Pravac prolazi središtem koordinatnog sustava što označava da je omjer količine sorbata sorbiranog na krutoj fazi i koncentracije sorbata u tekućoj fazi isti pri bilo kojoj koncentraciji.

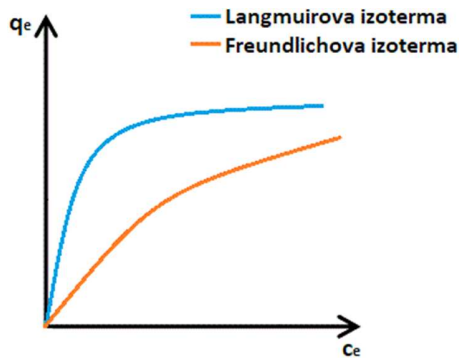
Ovakav omjer naziva se koeficijent raspodjele ili distribucijski koeficijent,  $K_D$  (L/kg).



**Slika 6.** Prikaz C izoterme (izvor slike: vlastita slika).

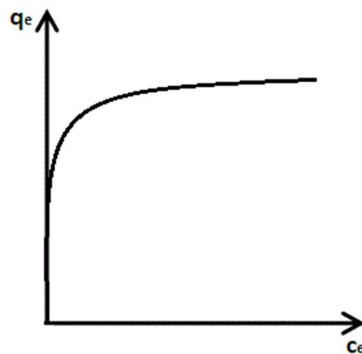
L izoterma je konveksnog oblika (Slika 7.). Ona ukazuje da porastom koncentracije sorbata dolazi do zasićenja sorbensa, ali isto tako i na postojanje visokog afiniteta sorbensa prema sorbatu kod nižih koncentracija. Kod L izoterme postoje dvije podskupine: 1. Langmuirova

izoterma - krivulja koja dostiže asimptotski plato; 2. Freundlichova izoterma – krivulja koja ne dostiže plato.



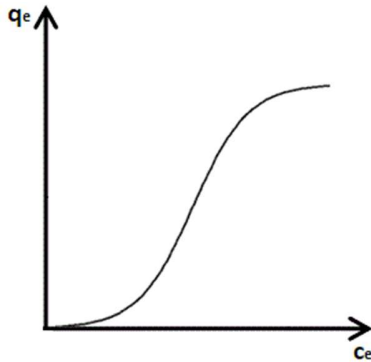
**Slika 7.** Prikaz L izoterme (izvor slike: vlastita slika).

H izoterma je vrlo slična L izotermi, no razlikuje ih početni nagib krivulje, koji je kod H izoterme vrlo strm (Slika 8.). Kod ove izoterme sorbat ima jaki afinitet za sorbens.



**Slika 8.** Prikaz H izoterme (izvor slike: vlastita slika).

S izoterma je sigmoidalnog oblika (Slika 9.), ima točku inverzije, te nastaje kao rezultat dva suprotna mehanizma. Pri nižim koncentracijama sorbat ima vrlo slab afinitet prema sorbensu, dok povećanjem koncentracije dolazi i do jačeg afiniteta. [17]



**Slika 9.** Prikaz S izoterme (izvor slike: vlastita slika).

## 1.5.2. MODELI ZA OPISIVANJE RAVNOTEŽNIH REAKCIJA SORPCIJSKO/DESORPCIJSKIH PROCESA ORGANSKIH MIKROZAGAĐIVALA NA ČESTICAMA TLA

### 1.5.2.1. MODEL RAVNOTEŽNE RASPODIJELE

Model ravnotežne raspodjele je linearni model koji koristi koeficijent raspodjele  $K_D$  (L/kg), a prikazuje odnos između masenog udjela mikrozagađivala koji je vezan za krutu fazu i koncentraciju istoga koja je prisutna u vodenoj fazi u stanju ravnoteže.

$$K_D = \frac{q_{eq}}{\gamma_{eq}} \quad (1)$$

Gdje su:

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

Model ravnotežne raspodjele utemeljen je na hipotezi da je organska tvar u tlu najbitnija (0,01-0,2% organskog ugljika), odnosno da je organska tvar glavni sorbens mikrozagađivala. Ukoliko se ovaj model koristi u opisivanju sorpcijskog procesa, proces je reverzibilan i nekompetitivan

(sorbat ne stupa u kompeticiju). Ovaj model vrlo je jednostavan pa se rijetko koristi u opisivanju sorpcijsko/desorpcijskih procesa. [19]

#### *1.5.2.2. KOEFICIJENT RASPODIJELE ORGANSKOG MIKROZAGAĐIVALA IZMEĐU ORGANSKOG UGLJIKA I VODE*

Kako bi se dobio koeficijent raspodjele mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ ) potrebno je izračunati koeficijent raspodjele ( $K_D$ ) i udio organskog ugljika u tlu ( $f_{OC}$ ).

$$K_{OC} = \frac{K_D * 100}{f_{OC}} \quad (2)$$

Gdje je:

- $K_D$  – koeficijent raspodjele (L/kg)
- $f_{OC}$  – udio organskog ugljika u tlu (kg oc/kg tla).

$K_{OC}$  se računa kako bi se usporedili koeficijenti raspodjele raznih tala s različitim udjelom organske tvari te se na taj način dobiva konstanta za određeni spoj. Mnoga istraživanja pokazala su da postoje razlike u eksperimentalno dobivenim vrijednostima  $K_{OC}$  na raznim tlima. To dovodi do zaključka da količina i vrsta organske tvari bitno utječu na distribuciju organskog mikrozagađivala u sustavu. [19,20,21]

### 1. Freundlichova izoterma

Freundlichova izoterma najčešće se primjenjuje u opisivanju sorpcijsko/desorpcijskih procesa organskih mikrozađivala.

$$q^{sor/des} = K_F^{sor/des} \gamma_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (3)$$

Gdje su:

- $q_{sor/des}$  – masa organskog mikrozađivala sorbirana po jedinici mase sorbena (tla) (mg/kg)
- $K_F$  – Freundlichov koeficijent ili faktor kapaciteta (mjerna jedinica ovisi o jedinicama u kojima se izražavaju  $\gamma_{eq}$  i  $q$  (mg/kg) (mg/L))
- $\frac{1}{n}$  – Freundlichov eksponent (koeficijent nelinearnosti).

Freundlichov eksponent ( $1/n$ ) prikazuje energetska heterogenost površine sorbena.

Postoje tri slučaja:

1.  $1/n < 1$  – sorpcijska izoterma konkavnog je oblika, što znači da porast koncentracije sorbata dovodi do pada slobodne energije sorpcije.
2.  $1/n = 1$  – sorpcijska izoterma je linearna, što znači da pri svim koncentracijama sorbata slobodna energija sorpcije ima jednaku vrijednost.
3.  $1/n > 1$  – sorpcijska izoterma konvesnog je oblika, što znači da porast koncentracije sorbata dovodi do porasta slobodne energije sorpcije.

Freundlichova izoterma koristi se u višeslojnim procesima, odnosno u procesima kada vjerojatnost vezanja sorbata za sorbens nije jednaka za sve dijelove površine sorbensa. Površina sorbensa nije energetska homogena stoga sorpcijski i desorpcijski procesi ovise o stupnju prekrivenosti sorbensa sorbatom.

Primjenom linearne regresije na jednadžbu (3) moguće je odrediti koeficijente  $K_F$  i  $1/n$ :

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

Vrijednost Freundlichov koeficijenta ( $K_F$ ) dobiva se iz odsječka na pravcu, a Freundlichov eksponent ( $1/n$ ) jednake je vrijednosti kao i nagib pravca.

## 2. Langmuirova izoterma

Prilikom sorpcije, uzima se za pretpostavku da je u svakom trenutku, brzina sorpcije jednaka površini sorbensa koja nije pokrivena. Isto tako i u procesu desorpcije, brzina desorpcije jednaka je pokrivenoj površini krute tvari s monomolekularnim slojem.

Slijedeća jednadžba koristi se u ravnotežnom stanju, odnosno kada su brzine sorpcije i desorpcije jednake.

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

Gdje su:

- $q^{sor/des}$  – sorbirana količina sorbata/masa sorbensa (mg/kg)
- $q_{max}$  – maksimalna količina sorbiranog sorbata/masa sorbensa potrebna za formiranje monosloja (mg/kg)



- $\gamma_{eq}$  – koncentracija sorbata u otopini (mg/L)
- $K_L$  – konstanta ovisna o entalpiji sorpcije.

Jednadžba prikazana pod brojem (5), može se prevesti u linearan oblik:

$$\frac{\gamma_{eq}}{q_{sor/des}} = \frac{1}{K_L^{sor/des} q_{max}^{sor/des}} + \frac{\gamma_{eq}}{q_{max}^{sor/des}} \quad (6)$$

Ako se gore navedena jednadžba (6) podijeli s  $\gamma_{eq}$  dobiva se slijedeća jednadžba:

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

Iz jednadžbe broj (7) mogu se odrediti  $q_{max}$  i  $K_L$  preko nagiba pravca.

Površine krutih tvari, odnosno sorbensa, su nepravilne te imaju različitu energiju. Langmuirov model zasniva se na pretpostavci da se na površini sorbensa stvara monomolekularni sloj, a da molekule sorbata prvo zauzimaju mjesta koja imaju najveću energiju kako bi stvorili što čvršće veze. S vremenom, broj slobodnih mjesta na sorbensu se smanjuje, te ostaju ona koja imaju nižu energiju, samim time i entalpija sorpcije opada. [19,21]

## 2. CILJ

Sorpcijsko/desorpcijski procesi daju uvid u pokretnost i zadržavanje organskih mikrozagađivala u tlu. Na te procese velikim dijelom utječe i organska tvar (humus) u tlu. Isto tako veliku važnost imaju i svojstva pesticida, odnosno njihova topljivost. Ukoliko je pesticid dobro topljiv u vodi, on brzo prolazi kroz slojeve tla te dopire do podzemnih vodenih resursa koje se koriste za ljudsku potrošnju, u suprotnom pesticid se veže za čestice tla i onečišćuje tlo.

Cilj ovoga istraživanja bio je ispitati utjecaj organske tvari na sorpcijsko/desorpcijske procese organskog mikrozagađivala (insekticida imidakloprida) u tlima s područja Republike Hrvatske.

## 3. MATERIJALI I METODE

### 3.1. MATERIJALI

#### 3.1.1. KEMIKALIJE

- Confidor® SL 200 → sadrži imidakloprid koncentracije 200 g/L, Bayer CropScience AG, Monheim, Njemačka;
- Kalcijev klorid ( $\text{CaCl}_2$ ), 99%, Acros Organics, New Jersey, SAD;
- Natrijev acetat ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ) p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Indikator fenolftalein p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Kalijev bikromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Natrijev hidroksid ( $\text{NaOH}$ ) p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Sumporna kiselina ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Natrijev pirofosfat ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ ) p.a., Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Vodikov peroksid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), koncentrirana otopina (28-31%), Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- Acetonitril, HPLC ultra gradient grade, J.T.Baker, Deventer, Nizozemska.

#### 3.1.2. INSTRUMENTI

- Analitička vaga;
- Tehnička vaga;
- UV/VIS spektrofotometar (Cary 100 Bio, Varian, Australia);
- HPLC- Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (TSP Spectra System)
  - s P200 gradijentnom pumpom;
  - SCM vakuum membranskim degaserom;

- Rheodyne injektorom 7725i s veličinom petlje 20  $\mu$ L;
- UV/VIS detektorom UV 2000;
- kontrolerom SN 4000 i ChromQuest programskom podrškom;
- kolonom C18 (veličina zrna punjenja 5  $\mu$ m, širine i dužine 4,6 x 150 mm) (Supelco).
- Mješalica (Unimax 1010 s inkubatorom, Heidolph, Njemačka);
- Centrifuga (Rotina 420R, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Tuttlingen, Njemačka);
- pH metar (MP 220, Metler Toledo, Giessen, Njemačka)
- Atomski apsorpcijski spektrofotometar ( Perkin Elmer Analyst 200, SAD).

### 3.1.3. UZORCI TLA

U ovom istraživanju obrađeni su uzorci tla maslinika iz Ravnih kotara (Pridraga-Grbe-Istok; Tlo 1), otoka Krka (Tlo 2), Istre (Tlo 3) i Dubrovnika (Tlo 3). Uzorkovano je nekoliko pojedinačnih uzoraka u staklenu ambalažu, na dubini od 30 cm. Zatim je pripremljen reprezentativan uzorak miješanjem pojedinačnih uzoraka uzetih na istim lokacijama maslinika. Nakon miješanja pojedinačnih uzoraka, isti su stavljani u suhu, mračnu prostoriju na sušenje na sobnu temperaturu, kako bi bili zaštićeni od vanjskih utjecaja. Nakon četrnaest dana sušenja, uzorci su usitnjeni, a zatim prosijani kroz sito s porama promjera 2 milimetra.

## 3.2. METODE

### 3.2.1. ODREĐIVANJE MEHANIČKOG SASTAVA TLA

Za određivanje mehaničkog sastava tla potrebno je razoriti strukturne agregate odnosno slijepljene mehaničke elemente. Vagano je po 10 g ( $\pm 0,01$ ) tla u Erlenmeyerovu tikvicu, a potom je dodano 25 mL otopine natrijevog pirofosfata ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$ ) (0,4 M). Dobivena otopina se promućka te se pusti da odstoji 24 sata. Nakon toga, dodaje se 250 mL destilirane vode i

stavlja na rotacijsku miješalicu 6 sati. Potom su uzorci prosijani kroz sito pora 0,2 mm u Novakov cilindar volumena 1 L. Čestice tla (krupni pijesak) zaostao na situ, prebacuju se u Petrijevu zdjelicu te se otapalo otparava u sušioniku na temperaturi od 95 °C. Sitnije čestice tla određuju se na način da se Novakov cilindar napuni destiliranom vodom do oznake, te se snažno promućka. Udio čestica manjih od 0,02 mm određuje se na način da se nakon 4 minute i 48 sekundi pipetira 10 mL suspenzije na dubini od 10 cm Novakovog cilindra prebaciu Petrijevu zdjelicu koja je potom stavlja u sušionik na otparavanje otapala. Čestice manje od 0,002 mm pipetiraju se s dubine 10 cm Novakovog cilindra nakon 8 sati taloženja. Nakon sušenja i vaganja dobiva se masa čestica.

Navedenom metodom određuju se samo dvije skupine čestica odnosno krupni pijesak (2 - 0,2 mm) pomoću sita i glina (< 0,002 mm) pipetiranjem. Kategorije čestica praha ( 0,02 – 0,002 mm) i sitnog pijeska (0,2 – 0,02 mm) dobivaju se računski. Udio čestica praha dobivase na način da se od udjela čestica pipetiranih nakon 4 minute i 48 sekundi, oduzme udio čestica gline, a udio čestica sitnog pijeska dobiva se tako da se zbroj udjela svih kategorija čestica oduzme od 100%.

### 3.2.2. ODREĐIVANJE KISELOSTI TLA U VODI I OTOPINI KALCIJEVOG KLORIDA

Za određivanje kiselosti tla važe se 10 g ( $\pm$  0,01 g) tla u Erlenmeyerovu tikvicu u koju se potom dodaje 25 mL destilirane vode, odnosno 0,1 M otopina CaCl<sub>2</sub>. Suspenzija se miješa 60 minuta na rotacijskoj miješalici. Nakon toga filtriranje te se u filtratu očitava pH vrijednost pomoću pH-metra.

Za klasifikaciju kiselosti koristi se skala po Thun-u [20]:

- pH < 4,5 → jako kisela reakcija;
- pH 4,5 – 5,5 → kisela reakcija;

- pH 5,5 – 6,5 → slabo kisela reakcija;
- pH 6,5 – 7,2 → neutralna reakcija;
- pH > 7,2 → alkalna reakcija.

### 3.2.3. ODREĐIVANJE HIDROLITIČKE KISELOSTI

Tehničkom vagom izvavano je 20 g ( $\pm$  0,01 g) tla, te je preliveno s 50 mL 1 M otopine natrijevog acetata. Potom se otopina miješa na rotacijskoj miješalici 60 minuta. Nakon 60 minuta miješanja suspenzija se filtrira. Pipetira se 10 mL uzorka koji se ugrije do vrenja kako bi se uklonio ugljikov dioksid (CO<sub>2</sub>), potom se dodaje 1 – 2 kapi fenolftalein indikatora i vruće titrira s 0,1 M NaOH do promjene boje u crvenkastu.

Hidrolitička kiselost (HK) računa se prema sljedećoj jednadžbi:

$$HK = \frac{a \times k \times 10 \times 1,75}{m} \left( \frac{cmol}{kg \text{ tla}} \right) \quad (8)$$

Gdje su:

- a – utrošak NaOH (0,1 M)
- k – faktor lužine
- m – alikvotna masa tla
- 1,75 – popravak za nezamijenjene H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> ione .

### 3.2.4. ODREĐIVANJE KOLIČINE IZMJENJIVIH KATIONA (KIK)

Zamjenom kationa sorbiranih na sorpcijskom kompleksu tla određuje se kapacitet sorpcijskog procesa. Sorbirani ioni mogu se zamjenjivati drugima po zakonu djelovanja masa. Uobičajena metoda zamjene kationa na sorpcijskom kompleksu je s NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ionom iz otopine amonijevog

acetata. S obzirom da se utvrđuje sposobnost zamjene iona na sorpcijskom kompleksu, kapacitet za sorpciju naziva se kationski izmjenjivački kapacitet – KIK (mmol/100 g tla ili cmol/kg tla).

Za određivanje količine kationa  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  i  $K^+$  na sorpcijskom kompleksu tla korištena je metoda s amonijevim acetatom uz trostruko centrifugiranje tla. Na atomskom apsorpcijskom spektrofotometru, izmjerena je koncentracija kationa u 100 mL tla. KIK dobiven je zbrajanjem hidrolitičke kiselosti i udjela alkalnih kationa koji su utvrđeni u uzorku.

### 3.2.5. ODREĐIVANJE SADRŽAJA HUMUSA U TLU BIKARBONATNOM METODOM

Ovom metodom određuje se postotak humusa u tlu mokrim spaljivanjem organske tvari. U Erlenmeyerovu tikvicu odvažuje se 1 g ( $\pm 0,01$  g) tla te se prelije s 30 mL 0,33 M otopine kalijevog bikromata i s 20 mL koncentrirane sumporne kiseline ( $H_2SO_4$ ). Dobivena suspenzija stavlja se u sušionik na 90 minuta i temperaturu od 98-100 °C. Potom se uzorci vade i hlade te se dodaje 80 mL destilirane vode. Nakon 24 sata vrši se spektrofotometrijsko mjerenje na valnoj duljini od 585 nm. Rezultati se izražavaju u postocima.

Kao standard korištena je 10%-tna otopina glukoze u rasponu od 0 do 2 mL koji odgovaraju masenom udjelu od 0 do 80 mg ugljika po gramu tla, odnosno 0,8% ugljika ( $\% \text{ humusa} = \% C \times 1,724$ ; humus sadrži 58% ugljika ( $100/58=1,724$ )) te 0,69 do 13,76% humusa. Na kalibracijskom pravcu, apscisu predstavlja udio humusa, a ordinatu apsorbanacija.

### 3.2.6. UKLANJANJE ORGANSKE TVARI TLA VODIKOVIM PEROKSIDOM

50 g ( $\pm 0,01$  g) tla vagano je u Erlenmeyerovu tikvicu u koju je dodano 100 mL vodikovog peroksida (15%) i ostavljeno da reagira oko 2 sata. Reakcija je bila burna, popraćena stvaranjem plinova i topline. Nakon što je reakcija prestala, dodaje se ponovno vodikov peroksid. Ukoliko se

ne razvijaju plinovi (vidljivi mjehurići), suspenzija se zakuha 10 do 15 minuta kako bi se uklonio utjecaj oksidirajućih tvari. Nakon toga slijedi postupak filtriranja te sušenja (105 °C). Nakon sušenja, tlo se usitnjava i prosijava kroz 2 mm sito. Tim postupkom uklonjen je veći dio organske tvari tla te je takvo pripremljeno tlo spremno za sorpcijsko/desorpcijske analize.

### 3.2.7. SORPCIJA I DESORPCIJA IMIDAKLOPRIDA NA TLU

Metoda korištena za sorpcijsko/desorpcijske analize standardna je ravnotežna metoda opisana u OECD vodiču br 106. [22] Standardna otopina imidakloprida (1000 µg/mL) pripremljena je otapanjem imidakloprida u acetonitrilu. Iz standardne otopine pripremljena su razrijeđenja s 0,01 M otopinom CaCl<sub>2</sub> u koncentracijama od 0,1 do 25 µg/mL.

U polipropilenske Falcon kivete od 50 mL odvagano je 5 g (± 0,01 g) tla te je dodano 25 mL 0,01 M CaCl<sub>2</sub> određene koncentracije imidakloprida prethodno pripremljenog iz standardne otopine imidakloprida. Uzorci su homogenizirani te stavljeni na rotacijsku miješalicu 48 sati. Potom su uzorci centrifugirani na 4000 o/min 30 minuta. Nakon toga iz supernatanta uzima se 1 mL uzorka i filtrira kroz celulozni filter s porama veličine 0,45 µm. Tako pripremljen uzorak spreman je za kromatografsku analizu. Udio imidaklopridan sorbiran na tlo računa se prema izrazu (9):

$$q^{sor} = \frac{(Y_i - Y_{eq})V}{m} \quad (9)$$

Gdje je:



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

Nakon završenog procesa sorpcije, uklanja se otopina imidakloprida iznad taloga tla u Falcon kivetu. Potom se dodaje ista količina otopine koja ne sadrži imidaklopid, odnosno 25 mL 0,01 M kalcijevog klorida. Tako pripremljeni uzorci homogeniziraju se i stavljaju na rotacijsku mješalicu 96 sati. Nakon uravnotežavanja na rotacijskoj miješalici, uzorci se centrifugiraju na 4000 o/min 30 minuta. Potom se 1 mL supernatanta filtrira kroz celulozni filter te je spreman za kromatografsku analizu. Sorbirani udio imidakloprida preostao nakon procesa desorpcije izračunava se prema izrazu (10):

$$q^{des} = \frac{(\gamma_{eq} - \gamma_{des})V}{m} \quad (10)$$

Gdje su:

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

### 3.2.8. KROMATOGRAFSKA ANALIZA IMIDAKLOPRIDA

Kromatografska analiza provedena je na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti (HPLC) pri čemu je 20 µL uzorka imidakloprida ubačeno injekcijskom štrcaljkom na početak punila kromatografske kolone. Kao pokretna faza korišten je acetonitril i voda u omjeru 40:60. Kolona je termostatirana na 25 °C, a protok pokretne faze iznosio je 1,2 mL/min.

Detekcija imidakloprida izvršena je pomoću UV detektora na valnoj duljini od 270 nanometara. Trajanje kromatografiranja za pojedini uzorak iznosilo je 10 minuta. Iz dobivenih kromatograma očitane su površine pika, a koncentracija imidakloprida određena je iz baždarnog pravca.

### 3.2.9. STATISTIČKA ANALIZA PODATAKA

Dobiveni rezultati prikazani su kao interval pouzdanosti oko aritmetičke sredine. Utjecaj pojedinih karakteristika tla na sorpcijsko/desorpcijsko ponašanje imidakloprida testirano je statističkim neparametrijskim testom Kendall-Tau i metodom višestruke linearne regresije korištenjem komercijalnog programskog paketa Statistica® v.13.0. Granica pouzdanosti bila je 5% ( $p < 0,5$ ).

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

#### 4.1. MEHANIČKI SASTAV TLA

Uzorci tla osušeni na zraku, homogenizirani te prosijani kroz sito (2 mm pore) podvrgnuti su analizi mehaničkog sastava tla prethodno opisanom metodom s natrijevim pirofosfatom ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{H}_2\text{O}$ ). Tablica 4 prikazuje rezultate analize mehaničkog sastava tla.

**Tablica 4.** Mehanički sastav analiziranih tla.

Tlo	Lokacija	Krupni pijesak	Sitni pijesak	Prah	Glina
		(%)			
1	Pridraga (Ravni kotari)	6,57	48,54	37,88	7,02
2	Istra	0,59	19,11	18,26	62,02
3	Dubrovnik	19,22	36,58	32,58	11,62
4	Krk	1,80	31,80	23,66	42,72

Na osnovu podjele tla na frakcije prema Atterbergu [7], možese zaključiti da tlo broj 1 (Pridraga-Grbe) i broj 3 (Dubrovnik) spadaju u obične ilovače (udio praha i gline iznosi 44,9 odnosno 44,2%), dok tlo broj 2 (Istra) spada u kategoriju teške gline (udio praha i gline iznosi 80,3%), a tlo broj 4 (Krk) spada u glinaste ilovače (udio praha i gline iznosi 66,4%). Primjenom podjele tla na osnovu teksturne klase po Driesenu u pjeskovite ilovače pripada tlo broj 1 (Pridraga-Grbe) i tlo broj 3 (Dubrovnik), dok tlo broj 2 (Istra) i tlo broj 4 (Krk) pripadaju u lake gline. [6,8]

U svom završnom radu Šimić L. ispitala je mehanički sastav tla istarskih maslinika, te dobiveni rezultati klasificiraju tlo u pjeskulje, dok se u ovom istraživanju pokazalo drugačije odnosno istarsko tlo klasificirano je kao laka glina prema Driesenu, odnosno teška glina prema Atterbergu. [23]

## 4.2. KISELOST TLA I KAPACITET IZMJENJIVIH KATIONA

Najvažnija kemijska osobina tla je upravo njegova kiselost. Tablica 5 prikazuje rezultate ispitivanja aktualne kiselosti u uzorcima tla u vodi, te izmjenjive kiselosti u otopini kalcijevog klorida ( $\text{CaCl}_2$ ). Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost triju mjerenja te njihova standardna pogreškom.

**Tablica 5.** Prikaz rezultata kiselosti tala (aktualna, supstitucijska)

Tlo	pH u $\text{H}_2\text{O}$	pH u $\text{CaCl}_2$
1	7,72 ( $\pm 0,03$ )	6,66 ( $\pm 0,04$ )
2	5,00 ( $\pm 0,03$ )	4,34 ( $\pm 0,09$ )
3	7,61 ( $\pm 0,05$ )	6,74 ( $\pm 0,06$ )
4	7,27 ( $\pm 0,02$ )	6,69 ( $\pm 0,02$ )

Aktualna kiselost nastaje zbog prisustva slobodnih iona, najčešće su to vodikovi ioni ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ), aluminijevi ioni ( $\text{Al}^{3+}$ ) i hidroksidni ioni ( $\text{OH}^-$ ). Najnižu pH vrijednost ima tlo broj 2 (Istra), a najvišu tlo broj 1 (Pridraga-Grbe). Može se pretpostaviti da ovako niska pH vrijednost tla u Istri potiče od alkalijskih i zemnoalkalijskih metala odnosno ispiranja lužine na način da sorpcijski kompleks zamjenjuje lužine s vodikovim ionima i na taj način raste kiselost tla. Prema klasifikaciji po Schefferu i Schachtschabelu [9] tlo 2 spada u umjereno kiselo tlo (raspon vrijednosti od 5,0 do 5,9), dok ostala tri tla spadaju u slabo alkalna tla (raspon vrijednosti od 7,1 do 8,0).

Što se tiče izmjenjive kiselosti ona nastaje kao posljedica primjene većih količina gnojiva u obliku neutralnih soli. Najnižu pH vrijednost ima tlo broj 2 (Istra), a najveću vrijednost ima tlo

broj 3 (Dubrovnik). Prema Schefferu i Schachtschabelu tlo broj 2 spada u jako kisela tla (raspon vrijednosti od 4,0 do 4,9), a ostala tri tla spadaju u kategoriju slabo kiselih tla (raspon vrijednosti od 6,0 do 6,9).

**Tablica 6.** Hidrolitička kiselost tla (HK) i kapacitet izmjene kationa (KIK)

Tlo	HK	KIK	Mg	Ca	K	Na
	(cmol/kg)		(mg/100 g)			
1	1,93 ( $\pm 0,23$ )	14,01 ( $\pm 0,63$ )	7,63	208,65	20,00	6,50
2	94,01 ( $\pm 2,90$ )	105,59 ( $\pm 3,02$ )	28,55	142,30	47,00	3,50
3	4,17 ( $\pm 0,91$ )	28,02 ( $\pm 0,46$ )	18,65	316,35	147,00	5,50
4	16,21 ( $\pm 0,09$ )	49,16 ( $\pm 0,31$ )	57,35	461,90	110,00	16,00

U tablici 6 prikazana je hidrolitička kiselost, kapacitet izmjene kationa (KIK), te alkalni kationi  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$  i  $Na^+$  koji sudjeluju u izmjenama na sorpcijskom kompleksu. Hidrolitička kiselost određena je potencijalnom kiselošću tla. Uzorak broj 2 bilježi najvišu hidrolitičku kiselost (94,01 cmol/kg), dok najnižu vrijednost ima uzorak tla broj 1 (1,93 cmol/kg). Najvišu vrijednost kapaciteta izmjene kationa također ima uzorak tla broj 2 (105,59 cmol/kg), a najnižu uzorak broj 1 (14,01 cmol/kg). Kapacitet imjene kationa poljoprivrednih tala kreće se u granicama od 5 do 200 cmol/kg tla, a najčešće vrijednosti su u rasponu od 15 do 45 cmol/kg tla. [5] Prema tablici 6 vidljivo je da uzorci 1, 3 i 4 posjeduju prosječne vrijednosti KIK-a, dok je vrijednost uzorka 2 nešto viša.

### 4.3. ORGANSKA TVAR U TLU

U odnosu na postotak humusa u tlu, tla se mogu svrstati u tri kategorije (prema Gračaninu): jako humozna tla (5-10% humusa), dosta humozna (3-5% humusa) i slabo humozna (1-3% humusa). [24] Neobrađena standardna tla 1 i 2 spadaju u slabo humozna tla (1,83 i 2,75%), tlo 3 spada u dosta humozno tlo (4,95%), dok tlo 4 spada u jako humozno tlo (8,17%). U tablici 6 prikazani su udjeli humusa, te udjeli organskog ugljika za standardno (netretirano tlo) te za tretirano tlo 15%-tnim vodikovim peroksidom.

**Tablica 7.** Udio humusa i organskog ugljika (OC) u netretiranom (standardnom) i tretiranom tlu.

Tlo	Netretirano tlo		Tretirano tlo	
	Humus (%)	OC (%)	Humus (%)	OC (%)
<b>1</b>	1,83 ( $\pm$ 0,04)	1,06 ( $\pm$ 0,02)	0,41 ( $\pm$ 0,03)	0,24 ( $\pm$ 0,02)
<b>2</b>	2,75 ( $\pm$ 0,05)	1,60 ( $\pm$ 0,03)	0,76 ( $\pm$ 0,04)	0,44 ( $\pm$ 0,03)
<b>3</b>	4,95 ( $\pm$ 0,03)	2,87 ( $\pm$ 0,02)	2,75 ( $\pm$ 0,15)	1,60 ( $\pm$ 0,09)
<b>4</b>	8,17 ( $\pm$ 0,05)	4,74 ( $\pm$ 0,03)	1,69 ( $\pm$ 0,04)	0,98 ( $\pm$ 0,02)

Vodikovim peroksidom uklonjen je veliki dio organske tvari tla, što se može vidjeti iz tablice 7.

Standardno, netretirano tlo 4 sadrži 8,17% humusa, dok isto tlo tretirano sadrži tek 1,69% humusa.

#### 4.4. SORPCIJA I DESORPCIJA IMIDAKLOPRIDA

Procesi sorpcije i desorpcije mikrozađivala vrlo su važni za tlo. Utječu na međusobno djelovanje organskog mikrozađivala s vodom te s pokretnom i nepokretnom fazom tla. Isto tako utječu i na brzinu razgradnje samog mikrozađivala kao i na isparavanje, hidrolizu i na njegovu koncentraciju u tlu. Faktori koji utječu na procese sorpcije i desorpcije su pH tla, udio organske tvari, udio gline, udio vode, temperatura tla, te struktura i karakteristike organskog mikrozađivala koje se proučava. Od karakteristika mikrozađivala najvažniji su molekulska masa, veličina molekule, naboj, hidrofobnost, razmještaj, vodikove veze, međusobna ovisnost molekulskih fragmenata te njihova usmjerenost u prostoru.

Sorpcijsko/desorpcijski procesi obuhvaćaju razne kemijske mehanizme međudjelovanja od izmjene liganda, izmjene iona, ion-dipolnog međudjelovanja, prijenosa naboja, van der Waals-ovih i vodikovih veza. Brzina sorpcijsko/desorpcijskih procesa i način vezivanja daju vrlo važnu informaciju o promjenama i prijenosu molekule organskog mikrozađivala kao i bioraspoloživosti iste u vodenoj fazi tla. [25,26]

##### 4.4.1. PROCJENA PARAMETARA NELINEARNIH MODELA ZA OPTIMIRANJE PODATAKA SORPCIJSKIH I DESORPCIJSKIH IZOTERMI

Analiza sorpcijskih i desorpcijskih procesa imidakloprida na četiri tla maslinika s područja Republike Hrvatske prikazana je sorpcijsko/desorpcijskim izotermama.

Sorpcijske izoterme prikazuju ovisnost udjela sorbiranog organskog mikrozađivala na površinu sorbensa (tla) o ravnotežnoj koncentraciji u otopini pri stalnoj temperaturi. U ovom istraživanju spominjati će se dva funkcijska oblika izotermi koje se temelje na određenim fizičkim i mehaničkim pretpostavkama. Langmuirova izoterma pretpostavka je za pronalaženje

veze između koncentracije sorbiranog mikrozagađivala na površinu sorbensa (tla) i koncentracije u tekućoj fazi. Ova izoterma ukazuje na maksimum sorpcije, odnosno prikazuje postojanje monomolekularnog sloja. Za razliku od Langmuirove izoterme, Freundlichova izoterma opisuje fizikalnu sorpciju organskog mikrozagađivala na krutoj fazi tla. Kod ove izoterme javlja se više slojeva sorbiranih tvari, odnosno ne postoji maksimum sorpcije.

U tablici 8 prikazani su sorpcijsko/desorpcijski koeficijenti testiranih modela imidakloprida za sva analizirana tla. Vrijednosti sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata prikazani su kao srednja vrijednost triju mjerenja sa njihovom standardnom pogreškom. Prema dobivenim vrijednostima  $R^2$  za sva analizirana tla može se zaključiti da je Freundlichov model točniji za opisivanje sorpcijsko/desorpcijskog ponašanja imidakloprida u svim analiziranim tlima u odnosu na Langmuirov model.

$K_F$ , odnosno Freundlichov sorpcijski koeficijent prikazuje kapacitet sorpcije tla za mikrozagađivalo, a  $1/n$  prikazuje nelinearnost sorpcijske izoterme. Kada je vrijednost  $1/n$  jednaka jedinici, sorpcija je linearna i distribucijski koeficijent  $K_D$  je idealan parametar za opisivanje procesa sorpcije mikrozagađivala. Prilagodбом eksperimentalnih vrijednosti na Freundlichov model utvrđene su vrijednosti  $1/n$  su u rasponu od 0,888 do 9,919, što su vrijednosti niže od jedan što ukazuje na konkavnost izoterme. Vrijednosti  $K_F$  za analizirana tla bila su u rasponu od 2,92 do 5,74 (mg/kg)/(mg/L)<sup>1/n</sup>. Najviša vrijednost  $K_F$  kod tla broj 4 ukazuju da je na tom tlu najveći kapacitet sorpcije za imidaklopid. Ukoliko se usporede vrijednosti  $K_F$  i udio organskog ugljika iz tablice 6, može se zaključiti da su proporcionalni, odnosno tlo koje ima veći udio humusa (%) i organskog ugljika (%) ima i veću vrijednost  $K_F$ . Gunasekara i suradnici uočili su da udio organske tvari u tlu ima utjecaj na nelinearnost izoterme i Freundlichov koeficijent. Zaključili su da povećanje količine organske tvari dovodi do veće nelinearnosti i



većeg Freundlichovog koeficijenta. Također istraživanje koje su proveli Cox i suradnici, koji su analizirali sorpcijske i desorpcijske procese imidakloprida u tlima, potvrđuju također povezanost udjela organskog ugljika s većim sorpcijskim kapacitetom tla imidakloprid. [27, 28]

Koeficijent nelinearnosti  $1/n$  za desorpcijske procese u rasponu je od 0,566 do 0,711, što je isto kao i kod procesa sorpcije manje od jedan te su izoterme konkavnog oblika. Iz tablice 8 vidljivo je da su koeficijenti nelinearnosti za procese desorpcije niži u odnosu koeficijenata za procese sorpcije. Različite vrijednosti ukazuju na različito odvijanje procesa sorpcije i desorpcije, a njihovo javljanje je moguće zbog ireverzibilnog vezanja imidakloprida za komponente krute faze tla ili imidakloprid ostaje zarobljen unutar organske faze tla.

Vrijednosti Freundlichovih koeficijenata  $K_F$  za procese desorpcije izrazito su veće u odnosu na koeficijente u procesima sorpcije. Razlog tome može biti što je uravnoteženje procesa sorpcije trajalo 48 sati, dok je za desorpciju trajalo 96 sati.

**Tablica 8.** Sorpcijsko/desorpcijski parametri imidakloprida određeni primjenom Freundlichovog i Langmuirovog nelinearnog modela

Tlo	Freundlichova izoterma			Langmuirova izoterma			
	$K_F(\text{mg/kg})/(\text{mg/L})^{1/n}$	$1/n$	$R^2$	$K_L(\text{L/mg})$	$q_m(\text{mg/kg})$	$R^2$	
1	Sor	2,92 ( $\pm 0,04$ )	0,888 ( $\pm 0,007$ )	0,998	0,042 ( $\pm 0,004$ )	78,74 ( $\pm 1,66$ )	0,784
	Des	15,96 ( $\pm 0,13$ )	0,681 ( $\pm 0,005$ )	0,993	3,01 ( $\pm 0,110$ )	15,11 ( $\pm 0,11$ )	0,990
2	Sor	3,57 ( $\pm 0,04$ )	0,912 ( $\pm 0,001$ )	0,999	0,033 ( $\pm 0,006$ )	119,05 ( $\pm 1,82$ )	0,806
	Des	37,99 ( $\pm 0,22$ )	0,711 ( $\pm 0,002$ )	0,991	3,44 ( $\pm 0,081$ )	31,25 ( $\pm 2,46$ )	1,00
3	Sor	4,43 ( $\pm 0,04$ )	0,893 ( $\pm 0,004$ )	0,999	0,044 ( $\pm 0,004$ )	114,94 ( $\pm 2,20$ )	0,802
	Des	60,01 ( $\pm 0,13$ )	0,703 ( $\pm 0,003$ )	0,989	3,20 ( $\pm 0,085$ )	52,91 ( $\pm 1,60$ )	0,790
4	Sor	5,74 ( $\pm 0,04$ )	0,919 ( $\pm 0,003$ )	0,999	0,035 ( $\pm 0,007$ )	181,82 ( $\pm 2,95$ )	0,771
	Des	84,39 ( $\pm 0,55$ )	0,566 ( $\pm 0,003$ )	0,982	9,15 ( $\pm 0,107$ )	54,64 ( $\pm 1,89$ )	0,810

Iz tablice 8 može se zaključiti da Freundlichov model dobro opisuje sorpcijsko/desorpcijske ravnotežne procese imidakloprida u analiziranim tlima. Vrijednost korelacijskog koeficijenta ( $R^2$ ) za Freundlichov model ( $R^2 > 0,82$ ) puno su više točnosti u odnosu na  $R^2$  za Langmuirov model ( $R^2 > 0,771$ ). Isto tako svi parametri koji su određeni ovom modelom veće su točnosti u odnosu na Langmuirov model. Iz tog razloga Freundlichov model izabran je za prikazivanje ravnotežnih stanja svih daljnjih eksperimenata.

#### 4.4.2. UTJECAJ ORGANSKE TVARI NA SORPCIJU/DESORPCIJU IMIDAKLOPRIDA

Budući da organska tvar u tlu ima znatan utjecaj na vezanje mikrozađivala, vodikovim peroksidom uklonjena je iz tla, te su proučavani sorpcijsko/desorpcijski procesi.

U prethodnom dijelu uočeno je da  $K_F$  koeficijenti rastu s porastom udjela organske tvari. Najvišu vrijednost koeficijenta  $K_F$  u kategoriji tretiranih tala ima tlo broj 3 ( $2,37 \text{ (mg/kg)/(mg/L)}^{1/n}$ ), a najnižu ima tlo broj 1 ( $1,54 \text{ (mg/kg)/(mg/L)}^{1/n}$ ). U tablici 9 može se primijetiti da su koeficijenti  $K_F$  manji za tretirano tlo u odnosu na koeficijente  $K_F$  za standardno, netretirano tlo.  $K_F$  vrijednost je u prosjeku kod tretiranog tla manja za 2,04 puta u odnosu na standardno tlo. Isto tako faktor nelinearnosti veći je kod standardnih tala u odnosu na tretirano tlo. Što znači da je kod obrađenog tla sorpcijska sposobnost tla za imidakloprid smanjena a vrijednost koeficijenta nelinearnosti rasla.

**Tablica 9.** Freundlichovi sorpcijsko/desorpcijski koeficijenti za netretirano (standardno) i tretirano tlo.

Tlo	Netretirano tlo			Tretirano tlo			
	$K_F$ (mg/kg)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	$K_F$ (mg/kg)/(mg/L) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	
1	Sor	2,92 (± 0,04)	0,888 (± 0,007)	0,9984	1,54 (± 0,04)	0,946 (± 0,002)	0,9999
	Des	15,96 (± 0,13)	0,681 (± 0,005)	0,9933	6,21 (± 0,03)	0,724 (± 0,002)	0,9939
2	Sor	3,57 (± 0,04)	0,912 (± 0,001)	0,9993	2,04 (± 0,02)	0,925 (± 0,003)	0,9995
	Des	37,99 (± 0,22)	0,711 (± 0,002)	0,9906	15,20 (± 0,08)	0,710 (± 0,004)	0,9946
3	Sor	4,43 (± 0,04)	0,893 (± 0,004)	0,9992	2,37 (± 0,03)	0,922 (± 0,004)	0,9996
	Des	60,01 (± 0,13)	0,703 (± 0,003)	0,9888	33,38 (± 0,07)	0,688 (± 0,004)	0,9916
4	Sor	5,74 (± 0,04)	0,919 (± 0,003)	0,9998	2,20 (± 0,02)	0,924 (± 0,003)	0,9997
	Des	84,39 (± 0,55)	0,566 (± 0,003)	0,9818	19,40 (± 0,07)	0,575 (± 0,004)	0,9884

Calvet i suradnici proučavali su sorpciju organskih tvari na čestice tla i uočili su da su niske vrijednosti  $1/n$  često povezane s visokim udjelom organske tvari u tlu. [29] Također, glavnu ulogu u ukupnoj organskoj tvari u tlu imaju huminske kiseline. Liu i suradnici su također dobili slične rezultate što se tiče sorpcije imidakloprida na šest analiziranih tala. Zaključili su da važnu ulogu u sorpciji mikrozagađivala ima vrsta organske tvari, a ne samo udio organske tvari. Za tla koja imaju mali udio organske tvari, veliki utjecaj ima anorganska tvar, odnosno udio gline. [30]

U tablici 9 također su prikazane  $K_F$  vrijednosti za procese desorpcije. Tlo broj 4 pokazalo je najveću razliku u  $K_F$  vrijednostima, naime vrijednost se smanjila za 4,35 puta, dok je tlo broj 2 pokazalo najmanju razliku, odnosno vrijednost se smanjila za 2,5 puta. Vrijednosti faktora nelinearnosti  $1/n$  bile su nešto niže kod tretiranog tla u odnosu na standardno tlo.

#### 4.4.3. KOEFICIJENT $K_{OC}$ ANALIZIRANIH TALA

$K_{OC}$  skraćénica je za koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode. Naime, sva ispitana tla imaju drugačiji udio organske tvari i drugačije koeficijente raspodjele, te se ona ne mogu pravilno usporediti. Da bi se ispitana tla mogla međusobno usporediti, računa se koeficijent raspodjele normaliziran na udio organskog ugljika  $K_{OC}$ .

U tablici 10 prikazani su koeficijenti  $K_{OC}$  za sve ispitane uzorke tla. Koeficijent  $K_{OC}$  ima važnu ulogu jer određuje hidrofobne karakteristike organskog mikrozagađivala, te se može upotrijebiti za procjenu ponašanja i pokretnosti organskog mikrozagađivala u okolišu.

Temeljeno na vrijednostima  $K_{OC}$  koeficijenta, McCall i suradnici podijelili su pokretnost organskog mikrozagađivala u šest skupinama [31]:

- $<50 \text{ kg/L} \rightarrow$  izrazito visoka pokretnost;
- $50\text{-}150 \text{ kg/L} \rightarrow$  visoka pokretnost;
- $150\text{-}500 \text{ kg/L} \rightarrow$  srednja pokretnost;
- $500\text{-}2500 \text{ kg/L} \rightarrow$  umjerena pokretnost;
- $2500\text{-}5000 \text{ kg/L} \rightarrow$  slaba pokretnost;
- $>5000 \text{ kg/L} \rightarrow$  potpuna nepokretnost.

**Tablica 10.** Koeficijent  $K_{OC}$ , za imidaklopid, za netretirano (standardno) i tretirano tlo.

Tlo	$K_{OC}$ (kg/L) - Netretirano tlo	$K_{OC}$ (kg/L) – Tretirano tlo
1	274,16 ( $\pm 2,55$ )	645,65 ( $\pm 25,03$ )
2	223,33 ( $\pm 2,05$ )	464,66 ( $\pm 31,92$ )
3	154,33 ( $\pm 1,16$ )	148,76 ( $\pm 8,77$ )
4	121,07 ( $\pm 1,30$ )	224,14 ( $\pm 3,30$ )

Srednja vrijednost  $K_{OC}$  za netretirano tlo iznosi 193,22 kg/L, a za tretirano tlo 370,80 kg/L. Iako je dobivena velika razlika između vrijednosti za netretirano i tretirano tlo, oba tla spadaju u treću kategoriju raspodjele prema McCall-ovoj klasifikaciji, odnosno u srednje pokretljiva tla (raspon vrijednosti za  $K_{OC}$  iznosi od 150 do 500 kg/L). [31]

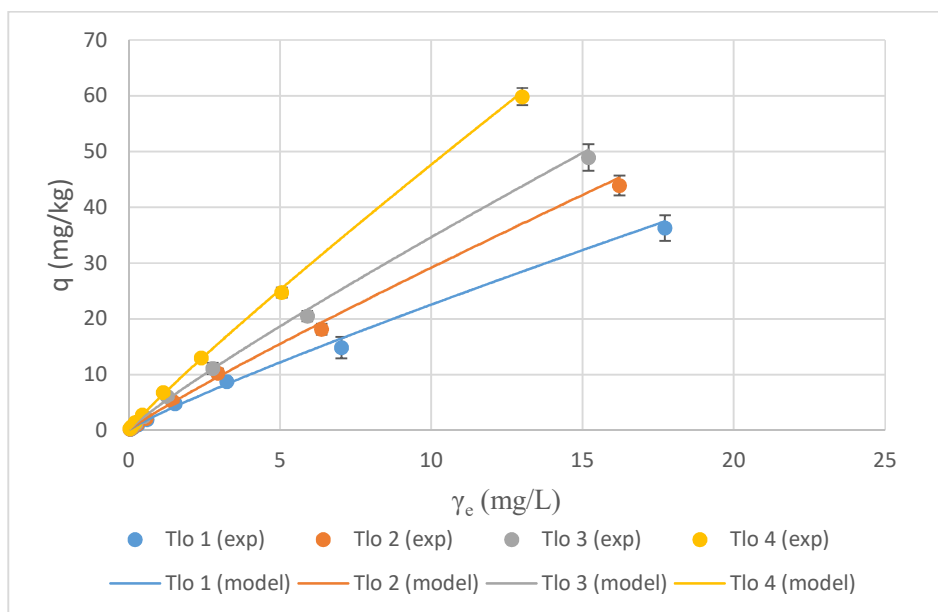
#### 4.5. SORPCIJSKO/DESORPCIJSKE IZOTERME IMIDAKLOPRIDA

Na slikama 10 i 11 prikazane su Freundlichove sorpcijske izoterme, dok slike 12 i 13 prikazuju Freundlichove desorpcijske izoterme imidakloprida za četiri analizirana tla maslinika. Na grafovima je prikazana ovisnost ravnotežne koncentracije ( $\gamma_e$ ) u odnosu na udio imidakloprida sorbiran na uzorak tla ( $q$ ) za vrijeme uravnotežavanja kod sorpcijskih procesa (48 sati) i

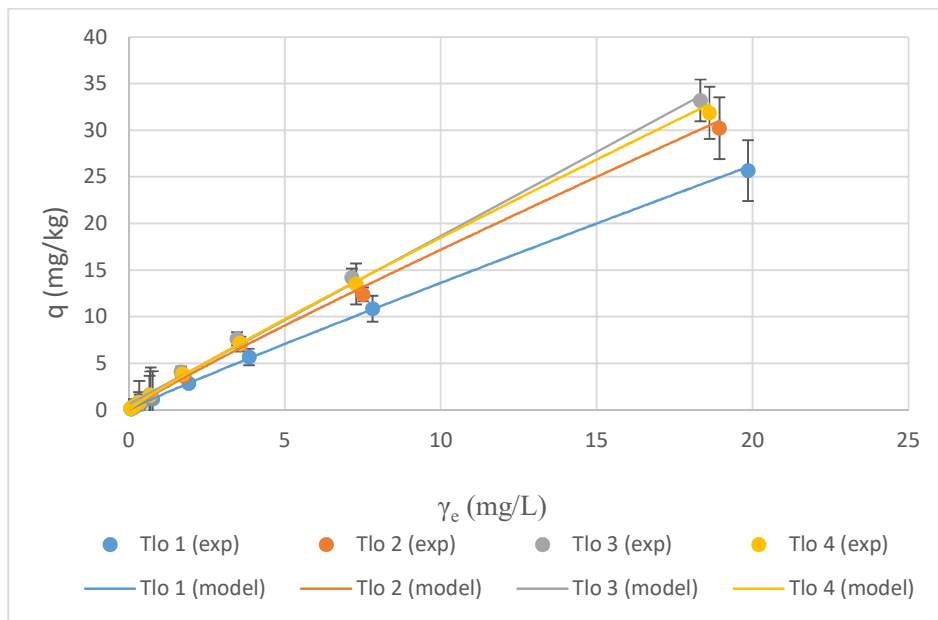
desorpcijskih procesa (96 sati). Rezultati koji se koriste za izradu izoterme dobiveni su izravnom analizom koncentracije imidakloprida u suspenziji tla nakon uravnotežavanja. Na grafovima su prikazane srednje vrijednosti triju mjerenja s odgovarajućim standardnim pogreškama. Punceline prikazuju predloženi Freundlichov model, dok točke prikazuju eksperimentalne vrijednosti.

Kao što je već ranije spomenuto, oblik izoterme vrlo je važna karakteristika, zbog toga jer daje informacije o sorpcijskom mehanizmu organskog mikroagađivala. Na prikazanim grafovima može se vidjeti da su sve izoterme L-tipa te konkavnog oblika. Ovakav oblik izoterme ukazuje na postepeno zasićenje tla organskim mikroagađivalom (imidaklopidom). To se događa jer se s vremenom smanjuje broj slobodnih mjesta na frakcijama tla.

Nadalje, usporede li se sorpcijske izoterme netretiranog tla i tretiranog tla, vidljiva je razlika u kapacitetu sorpcije. Kod tretiranih uzoraka tla smanjen je kapacitet sorpcije što dovodi do zaključka da organska tvar ima važan utjecaj na sorpciju imidakloprida. Kod netretiranog tla najveći kapacitet sorpcije ima tlo 4, dok kod tretiranog tla najveći kapacitet sorpcije ima tlo 3. U tablici 6 vidljivo je da tlo 4 sadrži najveći udio humusa i organskog ugljika (OC), s obzirom da se prilikom tretmana tla vodikovim peroksidom, organske tvari uništavaju, može se zaključiti da su kod tla 4 organske tvari imale značajan utjecaj na sorpciju imidakloprida.



Slika 10. Freundlichove sorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana netretirana tla.

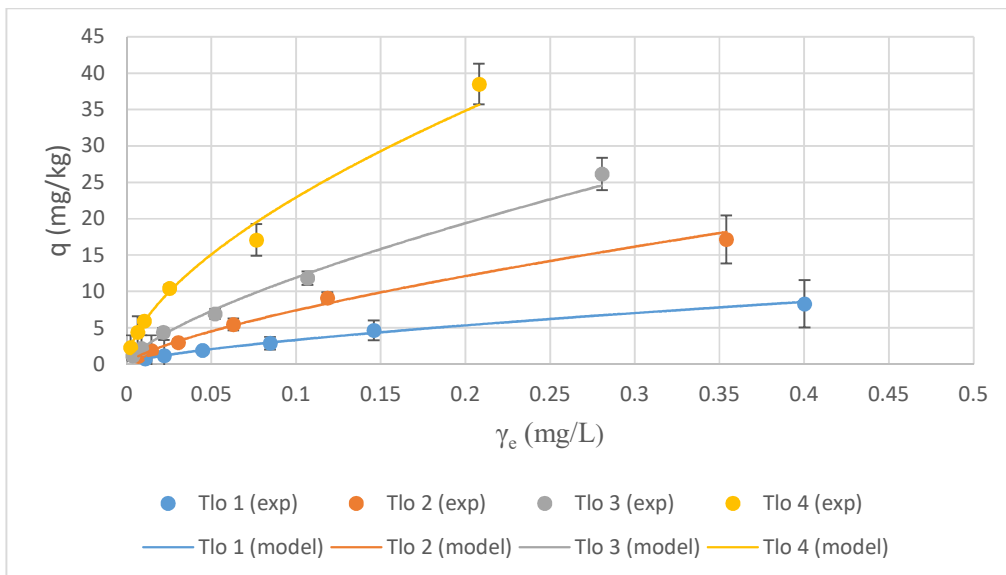


Slika 11. Freundlichove sorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana tretirana tla.

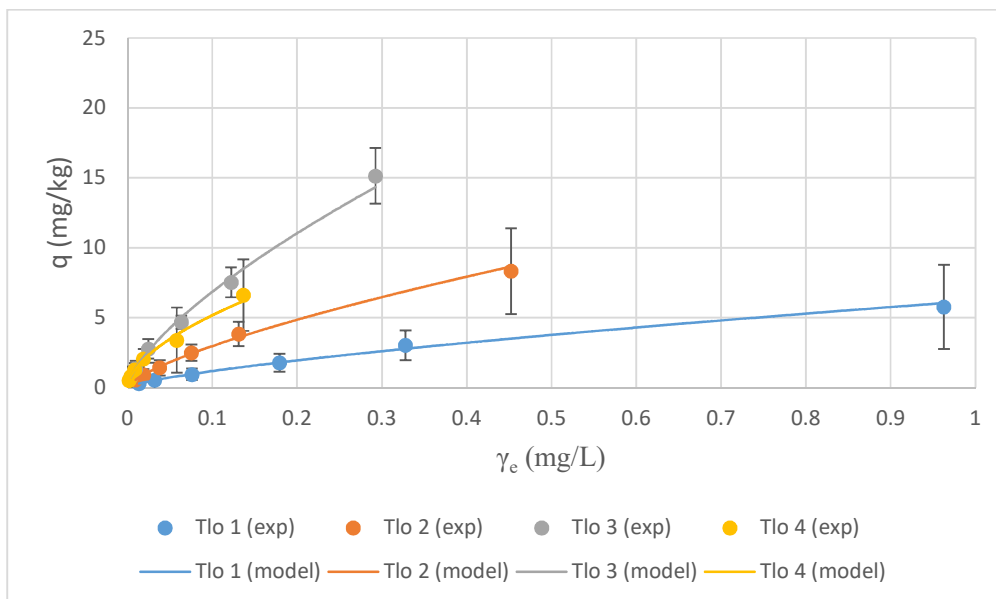


Desorpcijske izoterme također su konkavnog oblika no pokazuju veću nelinearnost u odnosu na sorpcijske. Ta veća nelinearnost najviše je izražena kod nižih koncentracija te ukazuje da desorpcija tla opada s porastom koncentracije mikrozagađivala imidakloprida.

Tla s višim udjelom organske tvari pokazuju najveću nelinearnost što je u skladu s rezultatima istraživanja provedenim od strane Gunasekara A. S. i suradnika. Isto tako važno je napomenuti da organska tvar nije jedini čimbenik u tlu koji utječe na sorpcijsko/desorpcijske procese. Naime postoje studije koje ukazuju da mineralne tvari u tlu mogu utjecati na strukturu organske tvari i na taj način ju učiniti nedostupnom mikrozagađivalu. [27]



**Slika 12.** Freundlichove desorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana netretirana tla.



**Slika 13.** Freundlichove desorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana tretirana tla.

#### 4.6. STATISTIČKA ANALIZA SORPCIJE/DESORPCIJE IMIDAKLOPRIDA

Neparametrijskim korelacijskim testom Kendall Tau ispitan je odnos između karakteristika tla i sorpcijsko/desorpcijskog ponašanja imidakloprida. U ovakvom testu porast varijable ukazuje na pozitivnu korelaciju, a pad varijable pokazuje negativnu korelaciju.

Korelacijska analiza skupnih podataka za netretirano tlo (tablica 11) pokazuje pozitivnu ovisnost organskog ugljika (OC), udjela gline, te kapaciteta izmjene kationa (KIK), kao i pozitivnu korelaciju između kapaciteta izmjene kationa (KIK) i gline. Kod procesa sorpcije ( $K_F$ ) i desorpcije ( $K_{Fd}$ ) pozitivna korelacija postignuta je između  $K_F / K_{Fd}$  i ukupnog OC, KIK-a i gline, dok za pH korelacija nije postignuta.

**Tablica 11.** Kendall-Tau korelacijski koeficijenti karakteristika analiziranih tala i sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata imidakloprida (podebljane vrijednosti prikazuju značajnu korelaciju s  $p < 0,05$ )

	pH	% OC	KIK	% glina	$K_F$	1/n	$K_{OC}$	$K_{Fd}$	1/ $n_d$
pH	1,00								
% OC	-0,08	1,00							
KIK	-0,17	<b>0,45</b>	1,00						
% glina	-0,13	<b>0,30</b>	<b>0,72</b>	1,00					
$K_F$	-0,08	<b>0,94</b>	<b>0,47</b>	<b>0,30</b>	1,00				
1/n	0,07	<b>0,28</b>	0,18	<b>0,26</b>	<b>0,27</b>	1,00			
$K_{OC}$	0,13	<b>-0,93</b>	<b>-0,39</b>	<b>-0,26</b>	<b>-0,87</b>	-0,24	1,00		
$K_{Fd}$	-0,04	<b>0,92</b>	<b>0,47</b>	<b>0,33</b>	<b>0,89</b>	<b>0,32</b>	<b>-0,89</b>	1,00	
1/ $n_d$	<b>0,34</b>	<b>-0,30</b>	<b>-0,31</b>	-0,11	<b>-0,31</b>	0,04	<b>0,33</b>	<b>-0,26</b>	1,00

U tablici 12 prikazana je korelacijska analiza skupnih podataka za tretirano tlo. S obzirom da je postupkom obrade tla vodikovim peroksidom smanjen udio organske tvari u tlu, OC slabije korelira sa KIK-om i glinom s time da granica pouzdanosti za glinu u tlu ne zadovoljava uvjet  $p < 0,05$ . Korelacijska analiza pokazuje pozitivnu ovisnost  $K_F / K_{Fd}$  s ukupnim OC-om, KIK-om te s glinom, dok ne pokazuje korelaciju s pH.

**Tablica 12.** Kendall-Tau korelacijski koeficijenti karakteristika analiziranih tala i sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata imidakloprida za tretirano tlo (podebljane vrijednosti prikazuju značajnu korelaciju s  $p < 0,05$ )

	pH	% OC	KIK	% glina	K <sub>F</sub>	1/n	K <sub>OC</sub>	K <sub>Fd</sub>	1/n <sub>d</sub>
pH	1,00								
% OC	0,17	1,00							
KIK	-0,17	<b>0,32</b>	1,00						
% glina	-0,13	0,20	<b>0,72</b>	1,00					
K <sub>F</sub>	0,07	<b>0,67</b>	<b>0,38</b>	<b>0,29</b>	1,00				
1/n	0,16	-0,21	-0,16	-0,23	<b>-0,28</b>	1,00			
K <sub>OC</sub>	<b>-0,26</b>	<b>-0,88</b>	-0,24	-0,09	<b>-0,55</b>	0,12	1,00		
K <sub>Fd</sub>	<b>0,38</b>	<b>0,68</b>	0,02	0,07	<b>0,42</b>	-0,18	<b>-0,75</b>	1,00	
1/n <sub>d</sub>	<b>0,39</b>	-0,12	<b>-0,32</b>	-0,13	<b>-0,36</b>	0,18	0,05	0,18	1,00

Osim testa Kendall-Tau korištena je i višestruka linearna regresija kojom je uspoređen utjecaj karakteristika tla na sorpcijsko/desorpcijsko ponašanje imidakloprida. Kombinacijom parametara i koeficijenata sorpcije/desorpcije dobiva se prediktivni model ponašanja imidakloprida u tlu.

Višestrukom linearnom regresijom utvrđeno je da je parametar OC, odnosno organski ugljik dominantan u sorpcijsko/desorpcijskim procesima.

**Tablica 13.** Višestruka linearna regresija karakteristika tla i sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata imidakloprida za netretirano i tretirano tlo

Tlo	Sorpcijska višestruka linearna regresija	R <sup>2</sup>
Netretirano	$KF=0,715 \text{ OC} + 0,177 \text{ pH} - 0,00012 \text{ glina} + 0,0068 \text{ KIK} + 0,982$	0,989
Tretirano	$KF=0,411 \text{ OC} + 0,087 \text{ pH} + 0,0034 \text{ glina} + 0,0036 \text{ KIK} + 0,907$	0,802
Tlo	Desorpcijska višestruka linearna regresija	R <sup>2</sup>
Netretirano	$KF=17,777 \text{ OC} + 1,965 \text{ pH} + 0,3849 \text{ glina} + 0,1841 \text{ KIK} - 4,996$	0,933
Tretirano	$KF=14,308 \text{ OC} + 8,896 \text{ pH} - 0,0285 \text{ glina} + 0,2464 \text{ KIK} - 54,932$	0,802

## 5. ZAKLJUČAK

Dobiveni rezultati mogu se sažeti u nekoliko točaka:

- Prema teksturnom sastavu tla, tla s područja Ravnih kotara i Dubrovnika spadaju u kategoriju pjeskovitih ilovača, dok tla s područja Krka i Istre spadaju u lake gline.
- Tlo s područja Istre okarakterizirano je kao slabo kiselo tlo, dok su preostala tri analizirana tla karakterizirana kao slabo alkalna.
- U jako humozno tlo spada tlo s područja Dubrovnika, tlo s Krka spada u dosta humozno tlo, a preostala analizirana tla spadaju u slabo humozna tla.
- Freundlichov model bolje je opisao eksperimentalne rezultate od Langmuirovog modela, a dobivene izoterme su L tipa.
- Udio organske tvari važna je karika u sorbiranju imidakloprida, prema dobivenim rezultatima vidljivo je da je koeficijent  $K_F$  znatno manji za tretiranotlo u odnosu na standardno (netretirano) tlo.
- Višestrukom linearnom regresijom utvrđeno je da je parametar OC, odnosno organski ugljik dominantan u sorpcijsko/desorpcijskim procesima imidakloprida u tlu.

Sorpcijsko/desorpcijske reakcije vrlo su važne u heterogenim sustavima. Prikazuju vezivanje i otpuštanje mikrozagađivala s krute faze tla. Takve reakcije mogu se odvijati danima pa čak i tjednima do postizanja ravnotežnog stanja. Ovakvo istraživanje zahtjeva daljnje analize tla kako bi se što bolje mogao objasniti mehanizam sorpcije i desorpcije imidakloprida.

## 6. LITERATURA

- [1] Miletić A., Lalić D.; Poljoprivreda (dostupno: <https://www.istrapedia.hr/hr/natuknice/730/poljoprivreda> ; zadnji put pristupljeno: 17.6.2020.)
- [2] Brkljača Z.; Korištenje vode u kontekstu održive poljoprivrede; Diplomski rad, Građevinski fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [3] Prehrambeni odnosi organizama u ekosustavu (dostupno: <https://hr.izzi.digital/DOS/1625/1633.html> ; zadnji put pristupljeno: 17.6.2020.)
- [4] Karačić I.; Sorpcija febantela na prirodno tlo i sedimente; Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišni preddiplomski studij, Sveučilište u Zagrebu, 2016.
- [5] Škorić A.; Sastav i svojstva tla; Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb, 1991.
- [6] Vukadinović V.; Zemljišni resursi; Poljoprivredni fakultet u Osijeku, 2018;29-45.
- [7] Jug D.; Osnovne značajke tla (dostupno: [http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-07%20Osnovne%20znacajke%20tla\(1\).pdf](http://www.fazos.unios.hr/upload/documents/OBsK-07%20Osnovne%20znacajke%20tla(1).pdf) ; zadnji put pristupljeno: 17.6.2020)
- [8] Driessen P.; Lecture notes on the major soils of the World; Agricultural University Wageningen and Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 1990.
- [9] Vukadinović V., Vukadinović V.; Tlo, gnojidba i prinos; e-knjiga; Osijek; 2016;31-39.
- [10] Interna skripta; Fizikalna i kemijska svojstva tla i njihovo određivanje, Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu, 2014.

- [11] Stevenson F.J.; Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reactions, 2nd edition; John Wiley and Sons, Inc., NY, 1994.
- [12] Horvatić D.; Utjecaj zaštitnih sredstava u poljoprivredi na onečišćenje tla i podzemne vode; Završni rad, Geotehnološki fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2018.
- [13] Alfonso L. i suradnici; Adsorption of organophosphorus pesticide sin tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan; Faculty of Engineering; Postgraduate and Research Unit; Autonomus university of Yucatan; Mexico, 2017, 166;292-299.
- [14] Web stranice Ministarstva poljoprivrede RH (dostupno: <https://poljoprivreda.gov.hr/> ; zadnji put pristupljeno: 20.6.2020.)
- [15] Jukes T., Wolfe H., Morgan D.; Effects of DDT on man and other mammals; I, MMS, Information Corporation, 1973;72-81.
- [16] Broznić D., Milin Č.; Imidaklopid - „čuvar“ maslinika; Medicina fluminensis, 2009, 45;119-126.
- [17] About- Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T; The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant Solid Phase Interaction Mechanis; Chemistry and Modeling, Springer-Verlag, Berlin, 2001.
- [18] Weber W. J. Jr.; Physicochemical Processes for Water Quality Control; John Willey and Sons, Inc., NY, 1972.
- [19] Limousin G. i suradnici; Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement; Atomic Energy Commision; Tracers Technology Laboratory, France, 2007, 22; 249-275.



- [20] Karleuša R.; Utjecaj organske tvari na sorpcijsko ponašanje dimetoata; Završni rad, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, 2019.
- [21] Marohnić S.; Utjecaj fizikalno-kemijskih karakteristika tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata; Završni rad, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, 2019.
- [22] Guideline 106.; Adsorption/desorption using a batch equilibrium; Method; Revised draft document, Environ, Health and Safety Div.; OECD Environ, Directorate; Paris 1997.
- [23] Šimić L.; Utjecaj karaktera humusa na sorpcijsko ponašanje dimetoata u tlima istarskih maslinika; Završni rad, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, 2014.
- [24] Gračanin M.; Pedologija, 2. dio; Zagreb, 1974.
- [25] Zachara J.M., McCarthy J.F.; Subsurface transport of contaminants: mobile colloids in the subsurface environment may alter the transport of contaminants; Environmental Science and Technology, 1989, 23(5);496-502.
- [26] Dragun J.; Adsorption and mobility of organic chemicals; The Soil Chemistry of Hazardous Materials; Amherst Scientific Publishers, USA, 1998.
- [27] Gunasekara A. S. i sur.; Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter; Importance of aromatic and aliphatic components; Journal of Environmental quality, 2003, 32;240-246.
- [28] Cox L., Sorption-desorption of imidacloprid and its metabolite in soils; J. Agric Food Chem, 1997 45;1468-1472.
- [29] Calvet R.; Adsorption of organic chemicals in soils; Environmental Health Perspectives, 1989, 83;145-177.

[30] Liu W. P. i sur.; Sorption and degradation of imidacloprid in soil and water; Journal of Environmental Science and Health, 2007, 41;623-634.

[31] McCall J.P. i sur.; 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, USA, 1980, 21;89-109.

## 7. POPIS SLIKA

Slika 1. Raspodjela Hrvatske po županijama.

Slika 2. Trokut tekturnih klasa.

Slika 3. Supstitucijska i hidrolitička kiselost tla prema Gračaninu.

Slika 4. Struktura huminske kiseline.

Slika 5. Struktura fulvinske kiseline.

Slika 6. Prikaz C izoterme.

Slika 7. Prikaz L izoterme.

Slika 8. Prikaz H izoterme.

Slika 9. Prikaz S izoterme.

Slika 10. Freundlichove sorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana netretirana tla.

Slika 11. Freundlichove sorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana tretirana tla.

Slika 12. Freundlichove desorpcijske izoterme imidakloprida za analiziranenetretirana tla.

Slika 13. Freundlichove desorpcijske izoterme imidakloprida za analizirana tretirana tla.

## 8. POPIS TABLICA

Tablica 1. Klasifikacija čestica tla na temelju njihove veličine.

Tablica 2. Teksturne oznake tla prema Atterbergu.

Tablica 3. Kategorizacija aktualne kiselosti tla.

Tablica 4. Mehanički sastav analiziranih tala.

Tablica 5. Prikaz rezultata kiselosti tla (aktualna, supstitucijska).

Tablica 6. Hidrolitička kiselost tla (HK) i kapacitet izmjene kationa (KIK).

Tablica 7. Udio humusa i organskog ugljika (OC) u netretiranom i tretiranom tlu.

Tablica 8. Sorpcijsko/desorpcijske izoterme testiranih modela za imidaklopid.

Tablica 9. Freundlichovi sorpcijsko/desorpcijski koeficijenti za netretirano i tretirano tlo.

Tablica 10. Koeficijenti  $K_{OC}$  za imidaklopid za netretirano i tretirano tlo.

Tablica 11. Kendall-Tau korelacijski koeficijenti karakteristika analiziranih tala i sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata imidakloprida.

Tablica 12. Kendall-Tau korelacijski koeficijenti karakteristika analiziranih tala i sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata imidakloprida za tretirano tlo.

Tablica 13. Višestruka linearna regresija karakteristika tla i sorpcijsko/desorpcijskih koeficijenata imidakloprida za netretirano i tretirano tlo.

## 9. ŽIVOTOPIS

### OSOBNE INFORMACIJE

- Ime i prezime: Paola Tijan
- Spol : Ž
- Datum rođenja: 8.11.1996. (Rijeka)
- Adresa: Ul. G. Verdia 8, 51410 Opatija
- Državljanstvo: Hrvatica

### OBRAZOVANJE

- 2018. – 2020. – Medicinski fakultet sveučilišta u Rijeci – Diplomski sveučilišni studij  
Sanitarno inženjerstvo
- 2015.- 2018. – Medicinski fakultet sveučilišta u Rijeci – Preddiplomski sveučilišni studij  
Sanitarno inženjerstvo
- 2011. – 2015. – Prirodoslovna i grafička škola Rijeka – Prirodoslovna gimnazija

### STUDENTSKE AKTIVNOSTI

- Osnivanje projekta „Nevidljivi život u vodi“
- Sudjelovanje i organiziranje studentskog kongresa „Sanitas“
- Sudjelovanje u projektu „U društvu mikroba“
- Sudjelovanje u projektu „ Čiste ručice “