

POKRETNOST INSEKTICIDA ACETAMIPRIDA U TLIMA REPUBLIKE HRVATSKE

Karleuša, Romano

Master's thesis / Diplomski rad

2021

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:184:415785>

Rights / Prava: [Attribution 4.0 International](#)/[Imenovanje 4.0 međunarodna](#)

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

Romano Karleuša

POKRETNOST INSEKTICIDA ACETAMIPRIDA U TLIMA
REPUBLIKE HRVATSKE

Diplomski rad

Rijeka, 2021.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Romano Karleuša

POKRETNOST INSEKTICIDA ACETAMIPRIDA U TLIMA
REPUBLIKE HRVATSKE

Diplomski rad

Rijeka, 2021.

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

Diplomski rad obranjen je dana 16.07.2021. na Medicinskom fakultetu Sveučilišta u Rijeci, pred povjerenstvom u sastavu:

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

Rad sadrži 69 stranica, 8 slika, 14 tablica, 52 literaturna navoda.

Zahvala

Prije svega, htio bih se zahvaliti mentoru izv. prof. dr. sc. Daliboru Brozniću na svom uloženom trudu, prenesenom teorijskom i praktičnom znanju te ukazanom povjerenju kroz cijeli period moga studiranja, a pogotovo tijekom izrade završnog i diplomskog rada.

Nadalje, htio bih se zahvaliti Nastavnom zavodu za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije i Gordani Sinčić Modrić, dipl. sanit. ing. na ukazanoj pomoći prilikom izrade praktičnog dijela diplomskog rada.

Na samome kraju, ponajviše bih se želio zahvaliti svojoj obitelji, ocu Mirku, majci Jadranki i sestri Ana-Mariji na svojoj podršci tijekom moga studiranja.

Istraživanje je provedeno u okviru znanstveno-istraživačkog projekta broj uniri-biomed-18-155 1304 s potporom Sveučilišta u Rijeci voditelja izv. prof. dr. sc. Dalibora Broznića.

Sažetak

Sve veća potreba za hranom u svijetu uslijed rasta populacije dovela je do sve veće uporabe pesticida koji svakodnevno predstavljaju potencijalnu opasnost, kako za okoliš, tako i za čovjeka. Imajući to na umu, provedeno je istraživanje koje je za cilj imalo analizirati pokretnost insekticida acetamiprida na tlima Republike Hrvatske. Provedene su analize četiriju uzoraka tla (Š, J, O, Kt) uzorkovanih s područja zapadne Slavonije te uzorka bogatog organskom tvari (Ku) kupljenog u trgovini. Izvršene su analize fizikalno-kemijskih svojstava tla, od mehaničkog sastava (teksture) tla, kiselosti, kapaciteta izmjene kationa (KIK) do sadržaja, sastava te prirode građe humusa, nakon čega je pristupljeno analizi kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu čiji ostaci su se analizirali tekućinskim kromatografom s masenim spektrometrom (LC-MS) koristeći pritom Lagergrenov model pseudo-prvog reda, bifazni model kinetike prvog reda te Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije. Analizom mehaničkog sastava (teksture) tla, uzorci Š, J, O i Kt klasificirani su kao glinaste ilovače (srednje do fino teksturirana tla), dok je uzorak Ku klasificiran kao pjeskulja (grubo teksturirano tlo). Reakcija tla okarakterizirana je kao kisela (pH 5,59-6,04), a prema udjelu humusa (organske tvari) u tlu, uzorci Š, J, O i Kt pripadaju slabo humoznim tlima (1,78-2,95 % C), dok uzorak Ku pripada jako humoznim tlima (62,37 % C). Bifazni model kinetike prvog reda pokazan je kao najprikladniji model za opis kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu. Uzorak Ku imao je najveće sorbirane i desorbirane količine acetamiprida u tlu, dok je najveće vrijednosti k_1 i k_2 imao uzorak J. Organska tvar tla imala je najveći utjecaj na spomenute procese, ali analiza zajedničkog utjecaja svih karakteristika tla zajedno najbolje opisuje kinetiku sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu.

Ključne riječi: acetamiprid, sorpcija, desorpcija, kinetika, LC-MS

Summary

The growing need for food in the world due to the population growth has led to the increasing use of pesticides that pose a potential risk to both the environment and humans on a daily basis. With this in mind, this study was conducted to analyze the mobility of the insecticide acetamiprid in the soils of the Republic of Croatia. Analysis of the four soil samples (Š, J, O, Kt) sampled from the area of western Slavonia and a sample rich in organic matter (Ku) purchased from the shop were performed. Analysis of physicochemical soil properties, such as mechanical soil composition (texture), acidity, cation exchange capacity (CEC), composition and structure of soil humus were performed, while kinetics analysis of acetamiprid sorption-desorption processes in soils was conducted using the Lagergren model of the pseudo-first order, Two-site model and Weber-Morris intra-particle diffusion model. Residue of acetamiprid was determined by liquid chromatograph with a mass spectrometer (LC-MS). According to the mechanical composition (texture) of the soil, samples Š, J, O and Kt were classified as clay loams (medium to finely textured soils), while sample Ku was classified as sandy (coarsely textured soil). The soil reaction was acidic (pH 5.59-6.04), while samples Š, J, O and Kt belong to the low humus soils (1.78-2.95% C), and the Ku sample to soils with high humus content (62.37% C). Two-site model has been shown to be the most suitable model for describing the kinetics of sorption-desorption processes of acetamiprid in soil. Sample Ku sorbed and desorbed the highest amount of acetamiprid in the soil, while the sample J had the highest value of k_1 and k_2 . Soil organic matter had the greatest influence on the mentioned processes, but the multiple linear regression analysis that combined soil characteristics best describes the kinetics of sorption-desorption processes of acetamiprid in soil.

Key words: acetamiprid, sorption, desorption, kinetics, LC-MS

Sadržaj

1. UVOD I PREGLED ISTRAŽIVANJA	1
1.1. Klasična (kovencionalna) poljoprivreda	2
1.2. Tlo	2
1.2.1. Mehanički sastav (tekstura) tla	3
1.2.2. Kiselost tla	6
1.2.3. Organska tvar tla	9
1.2.4. Kapacitet izmjene kationa (KIK/CEC)	12
1.3. Pesticidi	13
1.3.1 Neonikotinoidni pesticidi	14
1.3.1.1. Acetamiprid	14
1.4. Sorpcija/desorpcija pesticida u tlu	16
1.4.1. Sorpcijsko-desorpcijski procesi u ovisnosti o vremenu	18
1.4.2. Modeli za opisivanje kinetičkih reakcija sorpcijsko-desorpcijskih procesa pesticida u tlu	19
1.4.3. Utjecaj sorpcijskih procesa na bioraspoloživost pesticida	21
1.4.3.1. Mehanizmi spore desorpcije pesticida s tla	22
2. CILJ ISTRAŽIVANJA	23
3. MATERIJALI I METODE	25
3.1. Materijali	26
3.1.1. Kemikalije	26
3.1.2. Instrumenti	26
3.1.3. Uzorci tla	27
3.2. Metode	27
3.2.1. Određivanje mehaničkog sastava tla	27
3.2.2. Određivanje aktualne i supstitucijske kiselosti tla	28
3.2.3. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla (HK)	28
3.2.4. Određivanje kapaciteta izmjene kationa (KIK/CEC)	29

3.2.5. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom	29
3.2.6. Određivanje sastava humusa po metodi Kononove i Bjelčikove	31
3.2.6.1. Određivanje ukupnog ugljika	31
3.2.6.2. Određivanje ugljika u humiskim kiselinama	31
3.2.6.3. Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama	31
3.2.7. Priroda građe huminskih kiselina	31
3.2.8. Određivanje sadržaja dušika, ugljika i vodika u tlu	32
3.2.9. Sorpcija i desorpcija acetamiprida u tlu	33
3.2.9.1. Kinetika sorpcije acetamiprida u tlu	33
3.2.9.2. Kinetika desorpcije acetamiprida u tlu	34
3.2.10. Kromatografska analiza acetamiprida	34
3.2.11. Analiza podataka	35
4. REZULTATI I RASPRAVA	36
4.1. Mehanički sastav tla	37
4.2. Kiselost tla, kationski izmjenjivački kapacitet (KIK) i količina izmjenjivih kationa	38
4.3. Organska tvar tla	43
4.4. Kinetika sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu	46
4.4.1. Kinetika procesa sorpcije acetamiprida u tlu	47
4.4.2. Kinetika procesa desorpcije acetamiprida u tlu	49
4.5. Statistička analiza kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu	54
5. ZAKLJUČAK	59
6. LITERATURA	61
Popis slika	67
Popis tablica	67
ŽIVOTOPIS	69

1. UVOD I PREGLED ISTRAŽIVANJA

1.1. Klasična (kovencionalna) poljoprivreda

Klasična, odnosno konvencionalna poljoprivreda je sustav proizvodnje čiji je primarni cilj postizanje maksimalno mogućeg prinosa u odnosu na jedinicu poljoprivredne površine. U svrhu postizanja istog, nerijetko su korištene prekomjerne i neracionalne količine neobnovljivih izvora energije poput nafte, mineralnih gnojiva te raznih agrokemikalija koje kratkoročno dovode do povećanja prinosa i plodnosti tla, no dugoročno dovode do raznih štetnih posljedica za cjelokupni ekosustav, od onečišćenja i degradacije tla, zraka, vode do smanjenja bioraznolikosti. Na taj način, narušava se ravnoteža koja je milijunima godina uspostavljena u prirodi. Također, moderna znanost je brojnim istraživanjima dovela do zaključaka kako su lošija kvaliteta hrane i ostaci raznih agrokemikalija zaostale u biljkama uzrok velikog broja bolesti u današnjoj populaciji. [1-4]

Kao alternativa klasičnoj poljoprivredi, javlja se ekološka (organska, biološka) poljoprivreda čija popularnost poprilično raste u svijetu, kao i sama svijest ljudi razvijenih zemalja svijeta po tom pitanju. Načela ekološke poljoprivrede temeljena su na pridržavanju globalno usvojenih načela, koja se zatim primjenjuju na lokalnim područjima uvažavajući pritom geoklimatske, socioekonomske i kulturne posebnosti određenog područja, a sve u cilju održivog razvoja koji uključuje ekološki čistu, etički prihvatljivu, socijalno pravednu te gospodarski isplativu poljoprivrednu proizvodnju. [3, 4]

1.2. Tlo

Tlo kao polifazni sustav obuhvaća površinski sloj Zemljine kore koji je građen od: mineralnih čestica, organskih tvari (kruta faza), vode (tekuća faza), zraka (plinovita faza) te živih organizama (živa faza). Krutu fazu tla sačinjavaju anorganske (mineralne tvari) i organske tvari, dok tekuću fazu tla poglavito sačinjava voda u kojoj se nalaze koloidno raspršene anorganske i organske tvari. Takav sustav podložan je stalnim promjenama uslijed antropogenih utjecaja, utjecaja mikroorganizama te vremenskih promjena koje posljedično mijenjaju njegov sastav. Važnost tla ogleda se u tome da je svojevrsni rezervoar hranjivih tvari koje su neophodne za život unutar te izvan tla, sudjeluje u ciklusima kruženja raznih elemenata u prirodi poput: vodika, kisika, dušika, ugljika, sumpora te fosfora, te je izvor raznih dobara poput: nafte, ugljena i zemnog plina. [5] Također, o njemu ovisi i do 90 % sveukupne proizvodnje hrane za ljudsku potrošnju te stočne hrane, vlakana i energenata, a pruža i sirovine za hortikulturu i građevinski sektor te razne druge djelatnosti. [7]

Usprkos svim dobrobitima koje tlo pruža, sve je popularniji trend smatranja tla samo kao podloge za razvoj biljaka, no kvaliteta hrane koja je svakodnevno konzumirana ovisi upravo o kvaliteti te podloge. Neke od prijetnji uništavanja tla uključuju: prenamjenu zemljišta, eroziju, degradaciju strukture tla, smanjenje organske tvari tla, razna onečišćenja, salinizaciju (zaslanjivanje tla), poplave, klizišta, dezertifikaciju, smanjenje bioraznolikosti i slično. [6] Upravo prekrivanja tla s umjetnim površinama, smanjenje organske tvari tla, erozije i razne vrste kontaminacija u konačnici dovode do smanjenja otpornosti tla koje se odražava u vidu smanjenja sposobnosti apsorpiranja svih promjena kojima je tlo izloženo. [7] Onečišćenje i degradacija takvog sustava predstavljaju ozbiljan problem za ekosustav, pošto je tlo jedan od najvažnijih i najugroženijih prirodnih resursa, a čiji je proces nastajanja izrazito dugotrajan i spor te su negativni utjecaji na tlo nerijetko ireverzibilni radi narušavanja osobina tla koje je teško ili gotovo nemoguće vratiti u ravnotežu. [1]

Već spomenuta klasična (konvencionalna) poljoprivreda okarakterizirana je intenzivnom obradom tla uz pomoć teške mehanizacije, raznih kemijskih sredstava za zaštitu bilja te umjetnih gnojiva što posljedično dovodi do narušavanja fizikalnih, kemijskih te bioloških karakteristika tla. Sve češći agrotehnički zahvati narušavaju prirodnu strukturu tla, kvare povoljne vodo-zračne odnose, uzrokuju zbijanje tla i eroziju čime degradiraju fizikalne karakteristike tla. Dugotrajnija i prekomjerna primjena različitih vrsta agrokemikalija dovodi do smanjenja organske tvari tla te humusa, onečišćavanja tla pesticidima i ostacima, teškim metalima pa i postupcima zakiseljavanja i zaslanjivanja čime degradiraju kemijske karakteristike tla, dok se biološke karakteristike tla degradiraju uništavanjem života organizama koji obitavaju u tlu, a koji su neophodni za razgrađivanje organske tvari tla do humusnih tvari koje se zatim mineraliziraju u mineralne biljne asimilate koji su izrazito bitni za procese kruženja tvari i energije u ekosustavu. [1]

Jedna od mjera koju je moguće poduzeti u svrhu zaštite tla, a koja je ujedno i jeftina, je sadnja različitih vrsta drveća, grmova i trava jer je zaštita i očuvanje tla bitna isto onoliko koliko je bitna i zaštita vode i kisika jer sve na kraju utječe na čovjeka i njegovu kvalitetu života. [6]

1.2.1. Mehanički sastav (tekstura) tla

Mehanički sastav, odnosno tekstura tla je pojam koji je korišten za označavanje proporcionalne raspodjele veličina različitih mineralnih čestica tla, ne uključujući pritom organske tvari tla. Mineralne čestice se razlikuju prema njihovoj veličini od onih koje su vidljive golim okom do onih koje je jedino moguće vidjeti pomoću mikroskopa. S obzirom da se fizikalne

karakteristike čestica razlikuju ovisno o veličini, čestica koja prevladava u tlu determinirati će prirodu mineralnog tla. Shodno tome, tla u kojima prevladava pijesak i/ili mulj imati će veoma različite fizikalne karakteristike od onih u kojima prevladava glina. U svrhu određivanja udjela različitih frakcija u tlu na temelju veličine čestica, upotrebljava se analitički postupak mehaničke analize tla. [8] Veličine frakcija tla izražene su kao promjer u milimetrima te su prema sustavu nomenklature za teksturu tla prema američkom ministarstvu poljoprivrede (U.S. Department of Agriculture (USDA)), tla grupirana kako je prikazano u tablici 1.

Tablica 1. Klasifikacija frakcija tla na temelju veličine čestica tla

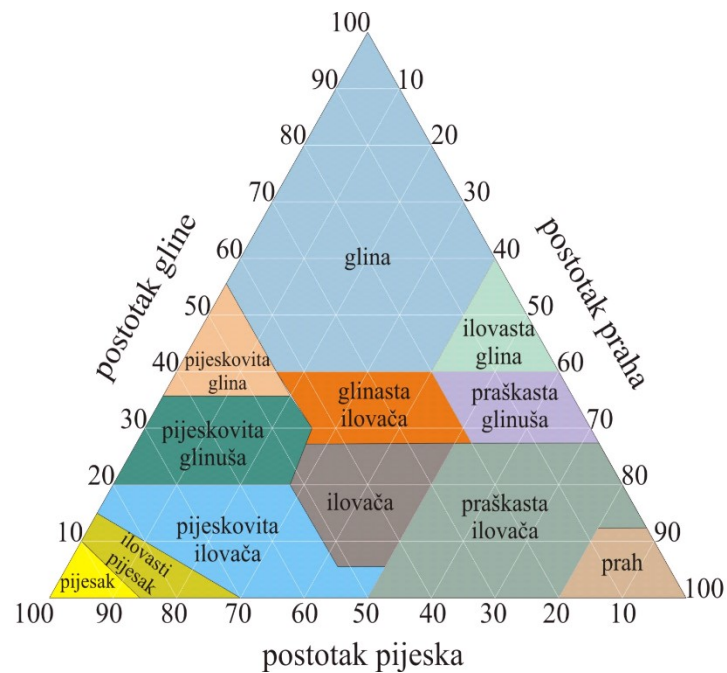
Naziv frakcije	Veličina čestica / mm
kamen	> od 20
šljunak	2 - 20
krupni pijesak	0,2 - 2
sitni pijesak	0,02 - 0,2
prah	0,002 - 0,02
glina	< od 0,002

Također, moguća je i podjela prema teksturalnim oznakama tla na temelju kvantitativnih odnosa pojedinih krutih čestica u određenoj masi tla (tablica 2.).

Tablica 2. Teksturalne oznake tla (klasifikacija po Attenbergu)

Teksturalna oznaka tla	Udio čestica < 0,002 mm (glina) / %	Udio čestica < 0,02 mm (glina + prah) / %
pjeskulja	≤ 4	≤ 10
ilovasta pjeskulja	4 - 9	10 - 25
pjeskovita ilovača	9 - 15	25 - 40
obična ilovača	15 - 20	40 - 50
teža ilovača	20 - 25	-
glinasta ilovača	25 - 36	50 - 75
teška glina	≥ 36	≥ 75

Postoji 12 glavnih teksturalnih klasa čiji su sastavi definirani USDA teksturalnim trokutom dobivenim kombinacijama različitih udjela gline, praha i pijeska. (slika 1.) [8]



Slika 1. Teksturalne klase tla (prilagođeno prema Driessen i Dudal, 1990) [9]

Tekstura tla je jedna od najvažnijih karakteristika tla koja uvelike utječe na ostala svojstva koja su od velikog značaja za korištenje i upravljanje zemljištem. Pjeskovita tla općenito su smatrana kao grubo teksturirana, ilovasta kao srednje teksturirana, dok su glinovita smatrana kao fino teksturirana tla. Pjeskovita tla okarakterizirana su kao: tla s niskim udjelom organske tvari i plodnosti, niske sposobnosti retencije vlage i hranjivih tvari, niske sposobnosti razmjene kationa i niskog puferskog kapaciteta te su lako propusna, odnosno omogućavaju brzo kretanje zraka i vode. Prvenstveno su zastupljena u brdskim pješčanim područjima te zahtijevaju povremeno navodnjavanje tijekom sušnih sezona i pravilnu gnojidbu. Najbolje su im prilagođeni ukorijenjeni usjevi poput citrusa (na područjima gdje im je omogućen uzgoj uz adekvatnu temperaturu), a zbog svoje velike nasipne gustoće su pogodna za temelje cesta i gradilišta. Porastom udjela čestica praha i/ili gline, raste i pozitivan utjecaj na svojstva tla. Tako su tla koja imaju finiju teksturu generalno plodnija pa time sadrže i više organske tvari, veću izmjenu kationa i veći puferski kapacitet, bolje zadržavaju vlagu i hranjive tvari te su manje propusna, odnosno omogućavaju sporije kretanje zraka i vode. Međutim, ukoliko je tekstura tla toliko fina da se tlo svrstava pod glinovito, tada su tla previše tvrda za obrađivanje kada su suha, odnosno previše ljepljiva kada su mokra. Isto tako, glinovita tla mogu smanjivati

nabreknuća i tako negativno utjecati na njihovu potencijalnu uporabu na gradilištima ili područjima izgradnje cesta. [8]

1.2.2. Kiselost tla

Kiselost tla određena je organskim i mineralnim dijelovima tla, dok je stupanj kiselosti iskazan pomoću pH vrijednosti koja predstavlja negativni logaritam koncentracije H^+ iona u otopini čije se vrijednosti unutar brojčane skale protežu u rasponu od 1-14, gdje se pH vrijednosti u rasponu od 1-6 odnose na kiseli medij, pH vrijednost 7 na neutralni medij te pH vrijednosti od 8-14 na lužnati medij.

S obzirom na podrijetlo H^+ iona u tlu, kiselost tla se dijeli na:

- 1. Aktualnu (trenutnu) kiselost;**
- 2. Izmjenjivu (supstitucijsku) kiselost;**
- 3. Hidrolitičku kiselost.**

1. Aktualna (trenutna) kiselost tla posljedica je prisustva najviše vodikovih (H^+), a onda i aluminijskih (Al^{3+}) i hidroksilnih (OH^-) iona u vodenoj fazi tla. Većinski dio tih iona vezan je za koloide tla temeljem razlike u električnom potencijalu te na taj način tvore adsorpcijski kompleks tla koji sačinjavaju humus, glina i koloidne čestice polumjera $< 0,002$ mm. Zamjenom spomenutih iona s topljivim organskim, mineralnim kiselinama te kiselim solima ili pak disocijacijom, dolazi do njihovog oslobađanja u vodenu otopinu tla. Aktualna kiselost tla određuje se pomoću pH-metra (elektrokemijski) u vodenoj suspenziji tla. Tla se s obzirom na aktualnu kiselost prema Schefferu i Schachtschabelu mogu kategorizirati kako je prikazano u tablici 3. [10]

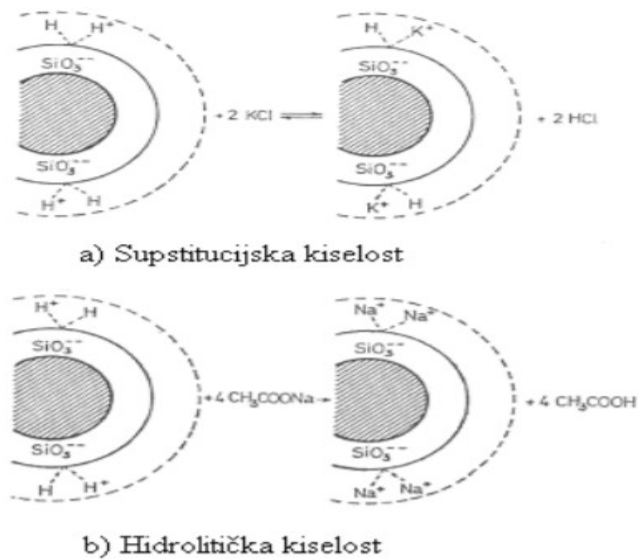
2. Izmjenjiva (supstitucijsku) kiselost tla definirana je prisustvom vodikovih iona te dijelom aluminijskih iona i iona željeza koji se zamjenjuju s adsorpcijskog kompleksa tla pod utjecajem neutralnih soli (1 M KCl) i u konačnici prelaze u vodenu fazu tla. Kako se radi o supstituciji iona na adsorpcijskom kompleksu tla, unos velikih doza gnojiva u obliku soli (KCl, $(NH_4)_2SO_4$) imati će veliki utjecaj na izmjenjivu kiselost tla. Općenito, izmjenjiva kiselost ima niže vrijednosti od aktualne kiselosti za otprilike 1 pH, no kako se radi o dekadskom logaritmu koncentracije H^+ iona, koncentracija kiselih iona veća je za otprilike 10 puta prilikom mjerenja u otopini KCl-a, odnosno razlika u vrijednosti od 1 pH između dva uzorka tla znači da je tlo

čija je vrijednost niža, zapravo 10 puta kiseliije (razlika u vrijednosti od 2 pH, 100 puta kiseliije, razlika u vrijednosti od 3 pH, 1000 puta kiseliije). Ova vrsta kiselosti tla predočuje stanje adsorpcijskog kompleksa tla pa time i skreće pažnju na druge uvjete koji imaju utjecaj na hranidbena svojstva tla. Shodno tome, određivanje izmjenjive kiselosti tla određuje se u otopini 0,01 M CaCl₂ ili 1 M KCl. [10]

Tablica 3. Kategorizacija tla s obzirom na aktualnu kiselost prema Schefferu i Schachtschabelu

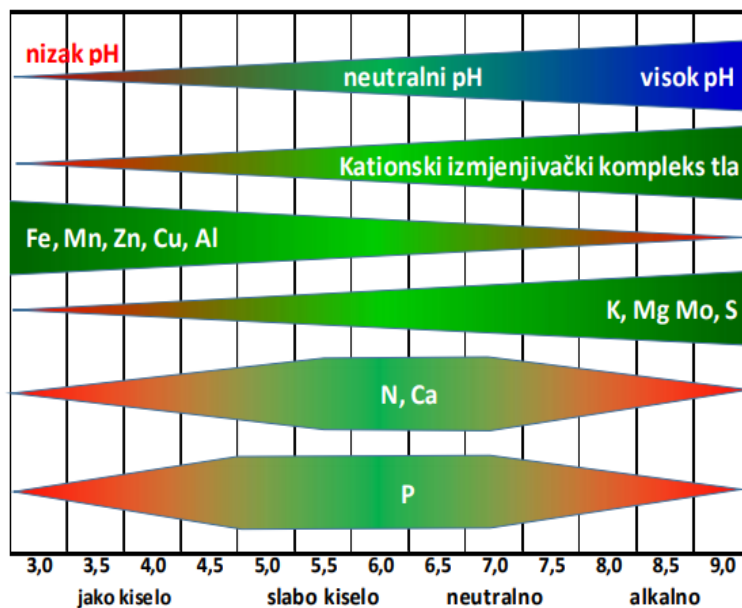
Kategorija tla	pH vrijednost
ekstremno kiselo	3,50 - 4,50
vrlo jako kiselo	4,51 - 5,00
jako kiselo	5,01 - 5,50
umjereno kiselo	5,51 - 6,00
slabo kiselo	6,01 - 6,50
neutralno	6,51 - 7,30
slabo alkalno	7,31 - 7,80
jako alkalno	7,81 - 8,50
ekstremno alkalno	8,51 - 9,00

3. Hidrolitička kiselost tla (HK) određuje se uslijed neutralizacije tla uporabom više baznih soli gdje pri istoj pH vrijednosti sredine ne dolazi do zamjene svih vodikovih iona s ionima kationa metala. Hidrolitičku kiselost tla dijelom aktiviraju neutralne soli poput KCl te dijelom soli poput natrijevog acetata (CH₃COONa, pri pH = 8,2) ili pak kalcijevog acetata koje imaju sposobnost zamijeniti većinu iona vodika i aluminiija na adsorpcijskom kompleksu tla. Hidrolitička kiselost tla u najvećoj je mjeri primjenjiva prilikom utvrđivanja potrebe za kalcizacijom ili u slučaju saznavanja informacije o ukupnoj potencijalnoj kiselosti tla, a izražena je u cmol/kg. [10]



Slika 2. Potencijalna kiselost tla (po Gračaninu) [11]

Adsorpcijski kompleks tla i puferna moć tla mogu značajno utjecati na kiselost tla te sposobnost usvajanja elemenata biljne ishrane (slika 2.). Ukoliko su sorpcijske moći različite između dva tla, a tla imaju istu pH vrijednost, tada ona nisu jednako kisela, zato što nisu jednako opskrbljena kationima baza (uz naglasak na ione kalcija). Temeljem spomenutog, potreba za kalcizacijom tla utvrđuje se na osnovu hidrolitičke kiselosti tla te kapaciteta izmjene kationa (KIK) u tlu, a ne na osnovu mjerenja aktualne i izmjenjive kiselosti tla. [10]



Slika 3. Utjecaj pH vrijednosti tla na sposobnost usvajanja elemenata biljne ishrane [10]

Puferna moć tla označava sposobnost tla da onemogući ili smanji promjenu pH vrijednosti tla, a procjenjuje se njegovim puferskim kapacitetom. Odupiranje promjeni pH vrijednosti tla u ovom slučaju je najbolje prikazana mehanizmom vezivanja iona za adsorpcijski kompleks, a do promjene može doći uslijed utjecaja prirodnih pedoklimatskih te antropogenih čimbenika. Na promjenu pH vrijednosti tla najveći utjecaj imaju neadekvatna agrotehnika, gnojidba, kalcizacija te neposredna blizina industrijskih i energetske postrojenja koji upotrebljavaju fosilna goriva poput nafte, ugljena i mazuta te u konačnici pridonose pojavi „kiselih kiša“. [10]

1.2.3. Organska tvar tla

Organska tvar tla je uz anorgansku (mineralnu) tvar sastavni dio krute faze tla i to u ukupnoj količini od 0,5-10 %. U odnosu na anorgansku tvar, organska tvar tla se mnogo brže i više transformira, a taj proces je dodatno ubrzan intenzivnijim agrotehničkim zahvatima u poljoprivredi. Također, spomenuti razlog samo je jedan u nizu razloga zašto je nekadašnji visoki postotak organske tvari u tlu danas na znatno nižoj razini. Organska tvar tla općenito je sačinjena od žive i mrtve organske tvari. Živu organsku tvar sačinjavaju flora i fauna („edafon“) koja živi u tlu, dok mrtvu organsku tvar sačinjavaju biljni i životinjski ostaci koji su podložni fizikalnoj, kemijskoj, biološkoj i mikrobiološkoj razgradnji te u konačnici tvore humus. Nekoliko čimbenika može utjecati na količinu humusa u tlu od kojih najveći utjecaj ima klima, zatim vegetacija pa topografija terena i matični supstrat. Shodno tome, tla koja su dobro drenirana mogu sadržavati 1-5 % humusa, dok ona slabije drenirana mogu sadržavati znatno veću količinu humusa, kao što je slučaj kod tresetnih tla i prirodnih tresetišta koji mogu sadržavati i do 80 % humusa. [12]

Humusne tvari u širem smislu predstavljaju produkte intenzivnog raspadanja ostataka, resinteze te humifikacije i mogu se podijeliti na:

1. Nespecifične humusne tvari;

2. Specifične humusne tvari.

1. Nespecifične humusne tvari su one humusne tvari koje sačinjavaju 10-15 % udjela ukupne količine humusnih tvari, a koje se sastoje od: bjelančevina, aminokiselina, ugljikohidrata, aminosaharida, poliuronskih kiselina, vitamina, polifenola, antibiotika, smole i lignina.

2. Specifične humusne tvari su one humusne tvari koje sačinjavaju 80-95 % udjela ukupne količine humusnih tvari, a koje su visokomolekularni kompleksni produkti procesa humifikacije.

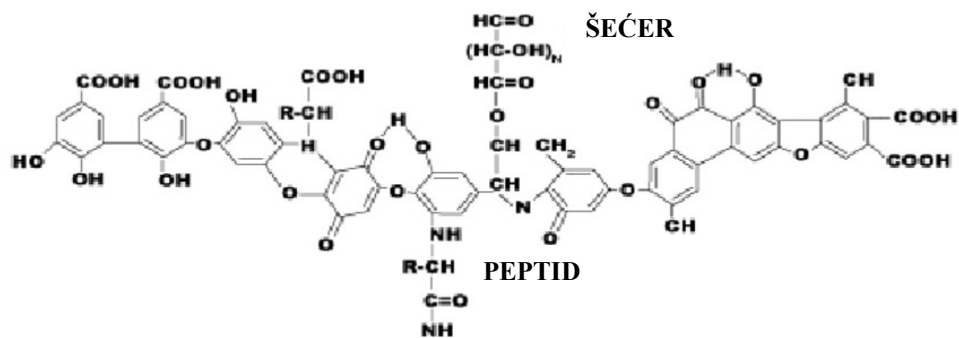
Produkti su u procesima kondenzacije i polimerizacije, dimenzija su koloida i tamnije boje te se mogu podijeliti na:

1. Huminske kiseline;

2. Fulvinske kiseline;

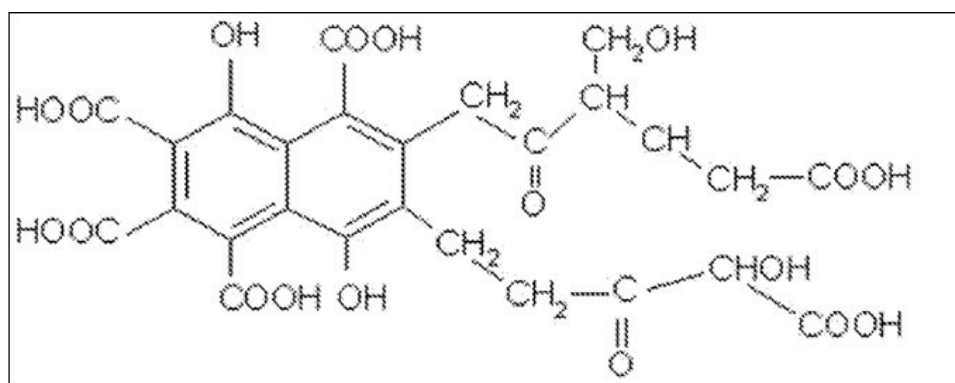
3. Humine.

1. Huminske kiseline (slika 4) su mješoviti kompleks raznih kiselina koje u svojoj strukturi sadrže karboksilne i felotane skupine. [12] One imaju supramolekularnu strukturu koja je stabilizirana slabim disperzivnim silama, umjesto kovalentnim vezama, gdje hidrofobne (Van der Waalsove sile, $\pi - \pi$, CH - π) i vodikove veze doprinose njenoj prividno velikoj molekularnoj strukturi te posebno dobivaju na važnosti pri porastu pH. [13] Nadalje, sastoje se u najvećoj mjeri od ugljika (50-62 %), zatim od kisika (31-40 %), u nešto manjoj mjeri od vodika (2,8-6,0 %) i dušika (2-6 %), dok sadržaj drugih elemenata iznosi 1-10 %, ovisno o čistoći. Također, huminske kiseline su frakcije u tlu koje se lako ekstrahiraju upotrebom lužina (KOH, NaOH), nisu topljive u kiselom mediju (pH < 2), već se u njemu talože. Radi svoje teške topljivosti, huminske kiseline i njihove soli s dvovalentnim i trovalentnim kationima se ne ispiru, pa se zato zadržavaju u gornjem dijelu tla u obliku gela. Kao hidrofobni koloidi, povoljno djeluju u tlu u vidu: pomaganja u formiranju stabilnih agregata, sorpcije i retencije vode, adsorpcije i izmjene iona, predstavljanja rezerve raznih biološki važnih elemenata u tlu te sadržavanja stimulatora rasta i antibiotika. Iz svega navedenog može se uvidjeti kako su huminske kiseline središnja grupa humusnih tvari čije djelovanje direktno utječe na svojstva i dinamiku plodnosti tla. [12]



Slika 4. Struktura huminske kiseline prema Stevensonu [14]

2. Fulvinske kiseline (slika 5) su frakcija žućkaste do crvenkaste boje koja zaostaje u otopini uslijed taloženja huminske kiseline iz lužnatog ekstrakta, upotrebom kiseline. Predstavljaju kompleks organskih tvari koji je topljiv u vodi pri svim pH vrijednostima. U odnosu na huminske kiseline, ova frakcija sadrži manju količinu ugljika, uži odnos ugljika i vodika, više kisika te 7-10 % pepela. Fulvinske kiseline su svjetlije boje iz razloga što se sastoje od manje kondenziranih jezgara. Također, imaju manju molekulsku masu i više hidrofilnih funkcionalnih skupina u odnosu na huminske kiseline te se pretpostavlja kako su fulvinske kiseline zapravo oksidacijski nusproizvodi raspadanja huminskih kiselina. Isto tako, fulvinske kiseline sudjeluju u stvaranju kompleksnih spojeva, gdje posebnu važnost imaju kompleksi s metalima poput željeza i aluminija koji pojačavaju procese trošenja u tlu i ubrzavaju migraciju spomenutih metala. [12]



Slika 5. Struktura fulvinske kiseline prema Buffleu [15]

3. Humini predstavljaju netopljive specifične huminske tvari koje se ne ekstrahiraju u hladnoj lužini. Međutim, prethodnim tretiranjem humina jakim mineralnim kiselinama, dolazi do rušenja veza sa silikatima. Humini su sačinjeni od bituminozne ugljikove materije (26 %) koja nastaje u procesima karbonizacije organskih ostataka, huminske kiseline (11 %) te netopljivog dijela koji sačinjava preostali udio humina. Važno je napomenuti kako su humini inertni prema procesima u tlu kao i prema svojstvima od većeg značenja za tlo. [12]

Organskoj tvari tla pridaje se velika važnost kod mnogih funkcija u tlu kao i kod reakcija koje se događaju u sedimentu i prirodnim vodama. Isto tako, pokazala se neizmjereno bitnom kada je u pitanju ponašanje pesticida u tlu. Mnoga istraživanja dokazala su da utječe na učinkovitost pesticida protiv ciljanih vrsta, fitotoksičnost za usjeve, biorazgradivost, ispiranje i hlapljivost pesticida, čime se dovodi u izravnu vezu sa sorpcijom većine herbicida. [14]

1.2.4. Kapacitet izmjene kationa (KIK/CEC)

Kationski izmjenjivački kapacitet predstavlja cjelokupan potencijal tla za adsorpciju kationa, izražen u $\text{cmol}^{(+)}/\text{kg}$ (ili $\text{meq}/100 \text{ g}$ tla). Razmjernan je sadržaju gline i humusa, odnosno količini koloidne frakcije u tlu, gdje nizak pH uvelike utječe na pad sorpcijskih svojstava gline i humusa. Kationski izmjenjivački kapacitet je mjera sposobnosti tla da onemogući ispiranje hranjiva, to jest da zadrži katione u obliku u kojemu su raspoloživi za usvajanje. Vrijednost ovog parametra najčešće iznosi 5-35 $\text{meq}/100 \text{ g}$ tla. Tla koja su teža (tla s većim sadržajem gline i humozna tla) imaju veće vrijednosti KIK-a, što implicira kako bolje zadržavaju katione unutar zone korijenja, bolje podnose veće doze gnojiva te omogućuju produženo djelovanje. Isto tako, već je spomenuto kako je KIK važan parametar za procjenu potrebe tla za kalcijacijom, pa je stoga prilikom izračuna potrebno znati koliko je KIK popunjen baznim kationima (Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}), a koliko kiselim kationima (H^+). Kod ekstremno kiselih tla ($\text{pH} < 4,0$) dolazi do direktne toksičnosti iona vodika i pri $\text{pH} < 3,7$ više biljke ne uspijevaju. Toksičnost iona aluminija i mangana je prisutna kada je $\text{pH} < 5,0$, a kada je $\text{pH} < 4,2$ onda je toksičnost vodikovih iona neizravne naravi putem aktivacije teških metala što dovodi do poremećaja u sastavima poželjne mikroflore. Optimalna vrijednost KIK-a iznosi 65-85 % kalcija, 5-15 % magnezija te 2,0-3,5 % kalija, dok je za šećernu repu te većinu leguminoza pogodno kada KIK sačinjava 85 % baza (ali ne manje od 65 % uz ≥ 70 % kalcija) uz manje od 15 % kiselih iona (većinom vodika). Uz porast vrijednosti pH tla, manje je kiselih kationa koji su vezani za adsorpcijski kompleks tla, a participacija alkalnih iona je sve veća. [16]

1.3. Pesticidi

Pesticidi predstavljaju sredstva ili supstancije, odnosno kemijske tvari koje se upotrebljavaju u svrhu suzbijanja štetnih biljnih i životinjskih vrsta. Najčešće se koriste u poljoprivredi, javno-komunalnoj higijeni, skladištenju, transportu i veterini, a moguće ih je podijeliti s obzirom na: kemijski sastav, agregatno stanje (formulaciju), namjenu, način primjene, put ulaska u organizam, način djelovanja, toksičnost te razvojne oblike štetnika koje suzbijaju.

Kampanje pokrenute radi kontrole vektora različitih bolesti i povećanja proizvodnje hrane uslijed povećanja svjetske populacije, dovele su do upotrebe enormnih količina različitih vrsta pesticida širom svijeta. Rezultati takve masovne upotrebe ogledaju se u tome da su spomenute kemijske tvari korištene u poljoprivrednim i urbanim područjima postale glavni izvor difuznog onečišćenja u podzemnim vodama. [17] Nadalje, osim prisutnosti pesticida i njihovih ostataka u podzemnim vodama, njihova prisutnost je zamijećena i u hrani, što je dovelo do velike zabrinutosti u svijetu radi potencijalnih štetnih učinaka koje mogu imati po zdravlje ljudi. Dakako, poljoprivrednici su najviše izloženi pesticidima uslijed njihove aplikacije, no problem također stvara slabije kontrolirana i regulirana upotreba pesticida koja može dovesti do izlaganja toksikološki značajnim količinama pesticida. Vrlo mali dio populacije je u riziku od izlaganja visokim dozama pesticida koje bi mogle izazvati određene akutne učinke, stoga veći problem stvara opasnost od dugoročne izloženosti nižim dozama pesticida s tendencijom akumulacije u tijelu koje mogu izazvati kronične učinke poput razvoja karcinoma. Štetne učinke ne moraju uvijek izazvati aktivni sastojci, već mogu i pridružene nečistoće, otapala, emulgatori, nosači i drugi sastojci formulacije.[18]

Isto tako, vrlo je bitno napomenuti kako veliki problem u svijetu stvara sve veća rezistencija štetnika prema pesticidima, što je ujedno i najveća mana upotrebe kemijskih metoda suzbijanja, pogotovo kada je riječ o zemljama koje su poznate po značajnijoj upotrebi spomenutih metoda kao što su: SAD, Francuska i Velika Britanija. Kako bi se spriječile eventualne negativne posljedice po čovjeka i okoliš prilikom primjene pesticida, potrebna je njihova pravilna upotreba, doziranje, skladištenje i zbrinjavanje. Dakako, bitno je poznavati i svojstva supstancije kojom se rukuje, poput: fizikalno-kemijskih svojstava, puteva ulaska u organizam, topljivosti u vodi, toksičnosti za organizam i slično. Također, vrlo je bitno poduzeti mjere zaštite koje uključuju pokrivanje izloženih dijelova tijela zaštitnom odjećom i obućom kao što su: zaštitne naočale, kute, maske, rukavice te čizme.

Radi svega navedenog, u Republici Hrvatskoj je donesen Zakon o održivoj upotrebi pesticida (NN 14/2014) koji je okrenut održivoj uporabi, sigurnom rukovanju i skladištenju pesticida, zbrinjavanju njihove ambalaže, vođenju evidencije i dokumentacije o upotrebi pesticida, kao i informiranju javnosti te podizanju razine svijesti o pesticidima. Svrha te regulative je ostvarivanje održive uporabe pesticida, procjena i smanjenje rizika od potencijalnih negativnih posljedica po zdravlje ljudi, okoliša te očuvanje bioraznolikosti uz istodobno suzbijanje štetnih organizama, uz primjenu alternativnih metoda i tehnika radi očuvanja održive i konkurentne poljoprivrede u Republici Hrvatskoj. [19]

1.3.1 Neonikotinoidni pesticidi

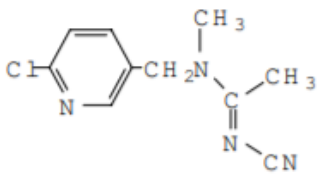
Neonikotinoidni pesticidi su insekticidi koji uzrokuju nepovratnu blokadu postsinaptičkih nikotinergičnih acetilholin receptora (nAChR) u živčanom sustavu insekata. Kao posljedica toga, dolazi do održavanja konstantno otvorenih natrijevih kanala i stimulacije električnih impulsa te se na taj način ograničava prijenos podražaja u živčani sustav i blokiraju osnovne funkcije štetnih insekata. Na temelju spomenutog mehanizma djelovanja, neonikotinoidni pesticidi se razlikuju od organofosforinih pesticida, karbamata i piretroida te se svrstavaju u IRAC grupu 4A. [20]

Općenito su izrazito kontaktnog, digestivnog i sistemičnog djelovanja te se koriste za suzbijanje insekata poput: lisnih uši, krumpirove zlatice, bijele mušice i zemljišnih insekata, no nisu učinkoviti u suzbijanju nematoda i grinja. Štoviše, svrstavaju se u opasna sredstva pod III. skupinu otrova te je pri njihovoj uporabi potrebno izbjegavati alternativnu uporabu insekticida iz skupine neonikotinoida s identičnim mehanizmom djelovanja kao što su: acetamiprid, tiaklopid, tiametoksam i imidaklopid, radi smanjenja mogućnosti od pojave unakrsne rezistencije. [20]

1.3.1.1. Acetamiprid

Acetamiprid je neonikotinoidni pesticid kontaktnog, želučanog te sistemičnog djelovanja koji se koristi za suzbijanje insekata koji sadrže usni ustroj za sisanje i grizenje te gusjenica iz reda *Lepidoptera*, a dozvoljava se za uporabu na: krumpiru, šećernoj trsci, jabukama, breskvama, krastavcima, rajčici, paprici te ukrasnom bilju. Aktivna tvar u sredstvu djeluje na način da u živčanom sustavu štetnika ometa prijenos podražaja drugačije nego što je to zamijećeno kod organofosforinih pesticida, karbamata i piretroida. Izrazite je sistemičnosti te brzog i snažnog, no umjerenog rezidualnog djelovanja [20-21]. Fizikalno-kemijska svojstva acetamiprida prikazana su u tablici 4.

Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva acetamiprida [22]

Naziv pesticida	Acetamiprid
Kemijski naziv (IUPAC)	(E)-N1-[(6-klor-3-piridil)-metil]-N2-cijano-N1-metilacetamidin
Strukturna formula	
Molekulska formula	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄
Molekulska masa	222,68 g/mol
Agregatno stanje, boja	Kruto, 99,9 % PAI bijeli prah, TGAI žućkasta (vrlo blijeda)
Miris	Nema
Točka tališta	98,9 °C
Topljivost u vodi pri 25°C	4,25 x 10 ³ mg/L
Tlak pare	1 x 10 ⁻⁸ mm Hg
pKa pri 25°C	0,7

* PAI - Aktivni sastojak pesticida; TGAI - Tehnička ocjena aktivnog sastojka (okoliš)

Acetamiprid se ubraja u prosječno postojeane pesticide, iako je pokretan, no brza razgradnja je razlog zašto je njegova mogućnost ispiranja u podzemne vode uvelike smanjena. Primarni put razgradnje je preko aerobnog metabolizma tla, čime dolazi do njegove brze biorazgradnje u tlu. Zamijećeno je kako je stabilan prema hidrolizi na temperaturi okoliša te kako se pod utjecajem svjetlosti u vodi sporo razgrađuje, zbog čega je postojaniji u vodi. Nadalje, umjereno je do vrlo pokretan u većini tla te nije za očekivati kako će se čvrsto vezati za vodene sedimente. Međutim, potencijal ispiranja produkata razgradnje u podzemne vode je značajno veći radi veće postojanosti od materinske komponente acetamiprida. Shodno tome, pokretnost i postojanost glavnog produkta razgradnje u okolišu može posljedično dovesti do onečišćenja podzemnih voda, no takvo onečišćenje vjerojatno neće imati toksikološki značaj, premda i dalje postoji vjerojatnost da bi acetamiprid mogao doći do površinske vode prskanjem ili otjecanjem pri određenim uvjetima okoliša. [22]

Karenca (najkraći vremenski period koji mora proći od posljednje upotrebe pesticida do prve žetve, otkosa, berbe ili puštanja stoke na ispašu, izražen u danima) iznosi: 3 dana za krastavce i rajčicu, 7 dana za papriku i krumpir, 14 dana za breskve te 35 dana za duhan, stočnu i šećernu repu, dok radna karenca (najkraći vremenski period koji mora proći od posljednje upotrebe pesticida do ulaska u tretirani prostor ili na tretiranu površinu) iznosi 24 sata. [21]

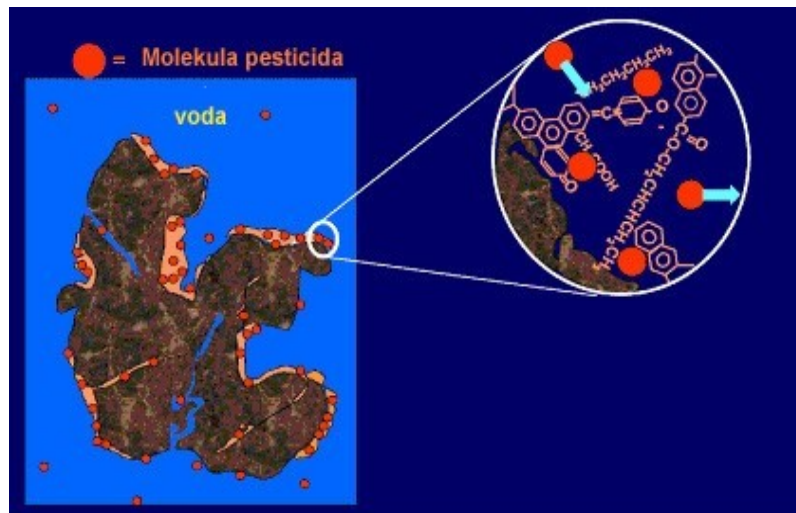
Kod sredstva Mospilan 20 SP (acetamiprid 200 g/kg), dozvoljena je upotreba od dva prskanja godišnje za: krumpir, rajčicu, krastavac, papriku i duhan, dok je za šećernu repu dozvoljeno jedno prskanje godišnje. U voćarstvu je sredstvo potrebno upotrebljavati prije početka srpnja zbog opasnosti za predatore, dok općenito sredstvo ne treba prskati u cvatnji i za vrijeme leta pčela. Isto tako, treba izbjegavati mogućnost da pčele dođu u kontakt s neosušenim škropivom, pa je stoga potrebno provoditi prskanje isključivo nakon leta pčela, dok je upotreba iz zrakoplova zabranjena. [23]

Bitno je naglasiti kako je acetamiprid dozvoljen za uporabu samo kao insekticid i da je prilikom primjene potrebno dodatnu pozornost obratiti na izloženost radnika (korištenje adekvatne zaštitne opreme) i zaštitu vodenih organizama te da je potrebno primijeniti mjere za smanjivanje rizika. [21]

1.4. Sorpcija/desorpcija pesticida u tlu

Sorpcija je proces o kojemu uvelike utječe raspodjela i bioraspoloživost pesticida i drugih organskih spojeva u sustavu tlo/voda. Proces sorpcije zapravo obuhvaća dva procesa, adsorpciju i apsorpciju. Adsorpcija je proces tijekom kojeg dolazi do promjene koncentracije određene komponente plinovite ili vodene faze na površini druge komponente, pa se tako tvar koja se u procesu adsorbira naziva adsorbat, a faza na čijoj površini dolazi do adsorpcije, adsorbens. Takav proces je kompetitivan iz razloga što se molekule koje su već vezane za adsorbens moraju ili deadsorbirati ili promijeniti položaj na adsorbensu kako bi omogućile adsorpciju novih molekula na površinu adsorbensa. Također, adsorpcija je proces koji nastaje spontano na način da se na granici faza adsorbiraju sve one komponente sustava radi čijeg prisustva dolazi do smanjenja specifične površinske energije sustava. S druge strane, apsorpcija je proces tijekom kojeg dolazi do ravnomjerne distribucije ukupne količine određene komponente plinovite ili tekuće faze u krutu ili tekuću fazu, koje su u ulozi otapala. Apsorpcija, za razliku od adsorpcije, nije kompetitivan proces pošto ne dolazi, ni do deapsorpcije, ni do kompeticije između već prethodno apsorbiranih čestica za neko od vezivnih mjesta. [24]

Prethodno spomenuti pojmovi adsorpcije i apsorpcije najčešće su zamijenjeni pojmom sorpcije koji obuhvaća oba dva procesa i konačno označava proces vezanja sastojka vodene faze na krutu fazu. Slijednom navedenog, tvar koncentrirana unutar neke faze te na graničnoj površini heterogenog sustava naziva se sorbat, a faza na čijoj graničnoj površini heterogenog sustava i unutar koje dolazi do sorpcije se naziva sorbens. (slika 6.)



Slika 6. Proces sorpcije pesticida na krutoj fazi tla [5]

Temeljem vrsta veza koje ostvaruju između sorbata i sorbensa, postoje dva oblika sorpcije:

1. Fizička sorpcija;

2. Kemijska sorpcija.

1. Fizička sorpcija je proces u kojem su intermolekulske sile koje se uspostavljaju između molekule i površine krute faze relativno slabe te različite po vrsti i jakosti, na što upućuje i entalpija sorpcije čija je vrijednost reda veličine 2-20 kJ/mol, a proces je egzoterman. Istovremeno, moguća je sorpcija i na prvotno stvoreni sloj molekula na površini krute faze te translacijsko gibanje po njemu, što govori kako proces nije ograničen jedino na stvaranje monomolekulskog sloja na površini krute faze. Nešto niže temperature uzrokovati će izraženiju fizičku sorpciju, to jest količina tvari koja se sorbira na površini krute faze će s povećanjem temperature brzo opadati, a pretežito će ovisiti o svojstvima sorbata te nešto manje o svojstvima sorbensa. Brzine takvih procesa su velike te se ravnoteža između molekula i površine krute faze postiže relativno brzo, dok su energije aktivacije male i uglavnom vrijednosti nižih od 5 kJ/mol. [25-26]

2. Kemijska sorpcija, odnosno kemisorpcija je proces u kojem između molekula i površine krute faze nastaju puno čvršće veze, za razliku od onih u fizičkoj sorpciji. U procesu nastanka jačih veza, između sorbata i sorbiranih molekula ostvaruje se prijenos elektrona te se posljedično uspostavljaju kovalentne, koordinativno-kovalentne, ionske ili vodikove veze. Iako su molekule vezane za površinu krute faze uz pomoć valentnih sila kao i u slučaju kemijske veze, produkt kemisorpcije (aktivirani kompleks) nije moguće razdvojiti od površine krute faze, odnosno izolirati kao samostalnu tvar, za razliku od kemijske reakcije. Razlog tome je što su veze u kemisorpciji mnogo slabije od onih u kemijskoj vezi. Također, u kemisorpciji se povećanjem temperature povećava i sorpcija molekula na površinu krute faze tla, a koliko tvari će se sorbirati zavisi ponajprije o karakteristikama sorbata i sorbensa. Entalpija sorpcije je nešto viših vrijednosti, nego kod fizičke sorpcije te iznosi minimalno 20 kJ/mol radi jakih lokalnih veza koje sorbat stvara zajedno s aktivnim centrima na sorbensu, što u konačnici onemogućuje kretanje po površini sorbensa. Proces kemisorpcije je pretežito egzoterman, odvija se poprilično sporo, brzine reakcija su uočljive samo pri višim temperaturama pa su stoga i energije aktivacije više. [25-26]

Desorpcija je suprotan proces od sorpcije u kojem molekule sorbata primanjem dostatne količine kinetičke energije, zbog toplinskog kretanja mogu otpustiti molekule sorbata s površine sorbensa i vratiti se u prvotnu fazu. Porastom površine sorbensa koja je prekrivena s molekulama sorbata, raste i stupanj desorpcije, odnosno desorpcija raste tijekom vremena za razliku od sorpcije koja opada i to sve dok ne dođe do uspostavljanja dinamičke, to jest sorpcijske ravnoteže između navedenih procesa. Kada se sorpcijska ravnoteža uspostavi, tada je broj molekula sorbata vezanih za sorbens identičan broju molekula sorbata otpuštenih sa istog sorbensa u jedinici vremena, a sam proces je ovisan o brojnim čimbenicima kao što su: temperatura, pH, karakteristike i koncentracija sorbata te karakteristike sorbensa. [26]

1.4.1. Sorpcijsko-desorpcijski procesi u ovisnosti o vremenu

Sorpcija pesticida u tlu je proces koji za uspostavljanje ravnoteže zahtijeva mnogo vremena, to jest nekoliko sati do nekoliko godina te se sukladno tome povećava s vremenom. Vrijeme koje je potrebno za uspostavljanje prividne ravnoteže poglavito zavisi od koncentracije određenog pesticida. Ukoliko je koncentracija pesticida visoka (ovisno o njegovoj topljivosti), tada se prividna ravnoteža može uspostaviti kroz nekoliko sati, no ukoliko je koncentracija pesticida niska, tada je potrebno duže vrijeme, odnosno nekoliko dana. Vrsta sorbensa također utječe na vrijeme koje je potrebno za uspostavljanje prividne ravnoteže, pa tako ovisno o sorbensu taj proces može trajati i nekoliko tjedana ili čak više od jedne godine. [27]

1.4.2. Modeli za opisivanje kinetičkih reakcija sorpcijsko-desorpcijskih procesa pesticida u tlu

Modeli korišteni za opisivanje kinetičkih reakcija sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu su:

1. Lagergrenov model pseudo-prvog reda;
2. Bifazni model kinetike prvog reda;
3. Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije.

1. Lagergrenov model pseudo-prvog reda

Lagergrenov model pseudo-prvog reda [28] je model koji je najčešće korišten za opisivanje kinetike sorpcije te je prikazan sljedećom jednačbom: (1)

$$\frac{q_t^{\text{sor}}}{dt} = k_1(q_{\text{eq}}^{\text{sor}} - q_t^{\text{sor}}) \quad (1)$$

gdje su:

- k_1 - konstanta brzine reakcije prvog reda (1/h);
- $q_{\text{eq}}^{\text{sor}}$ - količina sorbata koja je sorbirana u ravnotežnom stanju sorpcije (mg/kg);
- q_t^{sor} - količina sorbata na površini sorbensa u određenom vremenu (mg/kg).

Ukoliko se prethodna jednačba (1) integrira, tada prelazi u jednačbu (2):

$$q_t^{\text{sor}} \equiv q_{\text{eq}}^{\text{sor}}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (2)$$

Daljnijm prevođenjem jednačbe (2) u linearnu funkciju, nastaje jednačba (3):

$$\log(q_{\text{eq}}^{\text{sor}} - q_t^{\text{sor}}) = \log q_{\text{eq}}^{\text{sor}} - \frac{k_1}{2,303} t \quad (3)$$

Kod procesa desorpcije, jednačba (1) zamjenjuje se jednačbom (4):

$$-\frac{q_t^{\text{des}}}{dt} = k_1(q_t^{\text{des}} - q_{\text{eq}}^{\text{des}}) \quad (4)$$

gdje su:

- q_{eq}^{des} - količina sorbata koja je sorbirana u ravnotežnom stanju desorpcije (mg/kg);
- q_t^{des} - količina sorbata na površini sorbenta u određenom vremenu (mg/kg).

Ukoliko se zatim varijable zamijene te se provede integriranje pod pretpostavkom: $q_t^{des} = q_{eq}^{sor}$ pri $t = 0$, tada nastaje sljedeća jednačba (5):

$$q_t^{des} = q_{eq}^{des} + (q_{eq}^{sor} - q_{eq}^{des})e^{-k_1 t} \quad (5)$$

Daljnijm prevođenjem jednačbe (5) u linearnu funkciju, nastaje jednačba (6):

$$\log(q_t^{des} - q_{eq}^{des}) = \log(q_{eq}^{sor} - q_{eq}^{des}) - \frac{k_1}{2,303} t \quad (6)$$

2. Bifazni model kinetike prvog reda

Bifazni model kinetike prvog reda [30] prikazan je sljedećom jednačbom (14):

$$\frac{q_t^{sor}}{dt} = k_1(q_1^{sor} - q_{1t}^{sor}) + k_2(q_2^{sor} - q_{2t}^{sor}) \quad (14)$$

gdje su:

- q_{1t}^{sor} i q_{2t}^{sor} - količine sorbata koje su sorbirane u određenom vremenu t (mg/kg);
- k_1 i k_2 - konstante brzine reakcije prvog reda (1/h).

Ukoliko se provede integriranje uz pretpostavku da je $q_{eq}^{sor} = q_1^{sor} + q_2^{sor}$, tada jednačba (14) poprima sljedeći oblik (15):

$$q_t^{sor} = q_1^{sor}(1 - e^{-k_1 t}) + q_2^{sor}(1 - e^{-k_2 t}) \quad (15)$$

Kod procesa desorpcije, jednačba je sljedeća (16):

$$-\frac{q_t^{des}}{dt} = k_1(q_{1t}^{des} - q_1^{des}) + k_2(q_{2t}^{des} - q_2^{des}) \quad (16)$$

Ukoliko se jednačba (16) integrira uz rubne uvjete za desorpcijske procese, uz $q_t^{des} = q_{eq}^{sor}$ pri $t = 0$ te pretpostavku da je $q_{eq}^{sor} = q_{eq}^{des} + q_1^{des} + q_2^{des}$, tada jednačba poprima sljedeći oblik (17):

$$q_t^{des} = q_{eq}^{des} + q_1^{des}e^{-k_1 t} + q_2^{des}e^{-k_2 t} \quad (17)$$

3. Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije

Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije [31] pretpostavlja kako se većina sorpcijsko-desorpcijskih procesa mijenjaju proporcionalno s $t^{1/2}$ te se koristi u svrhu ispitivanja utjecaja unutar-čestične difuzije na sorpcijsko-desorpcijske procese. Model je prikazan sljedećom jednačinom (18):

$$q_t^{\text{sor}} = k_{\text{id}}t^{1/2} + I \quad (18)$$

gdje su:

- q_t^{sor} - količina pesticida sorbirana po jedinici mase sorbensa tijekom određenog vremenskog perioda t (mg/kg);
- I - presjek funkcije (mg/kg) (određuje utjecaj graničnog sloja na sorpciju);
- k_{id} - unutar-čestična difuzijska konstanta brzine reakcije (mg/(kg h^{1/2})).

Kod procesa desorpcije, jednačina je sljedeća (19):

$$-q_t^{\text{des}} = k_{\text{id}}t^{1/2} + I \quad (19)$$

1.4.3. Utjecaj sorpcijskih procesa na bioraspoloživost pesticida

Bioraspoloživost pesticida ponajprije ovisi o njihovoj sposobnosti desorpcije s krute faze tla s koje posljedično prelaze u otopljeni oblik. Iz toga razloga, praćenjem kinetike procesa desorpcije moguće je dobiti informacije koje pomažu u procjeni bioraspoloživosti određenih pesticida u tlu. Desorpcija se odvija u dvije faze, od kojih se prva odnosi na brzu desorpciju u kratkom vremenskom periodu, nakon koje slijedi spora desorpcija kroz duži vremenski period. [32]

Faza u kojoj se odvija spora desorpcija može obuhvaćati i fazu spore te veoma spore desorpcije koje nastaju kao rezultat postojanja dvije vrste spore difuzije:

1. **Difuzija kroz organsku tvar sorbensa**, koja nije jednaka u kondenziranoj i amorfnoj fazi;
2. **Difuzija duž i kroz mezopore, mikropore te nanopore**, koja je uslijed hidrofobnosti pora usporena.

Analogno tome, postoje minimalno dvije frakcije pesticida koje se mogu smatrati brzo-desorbirajućim i sporo-desorbirajućim frakcijama. Brzo-desorbirajuća frakcija se smatra

bioraspoloživom, dok se sporo-desorbirajuća frakcija smatra slabo bioraspoloživom. Spomenuta desorpcija u dvije faze ponajprije ovisi o vremenu kontakta pesticida i krute faze tla, poznatijem pod nazivom vrijeme „starenja“. Shodno tome, uzorci kod kojih se vrijeme kontakta mjeri u mjesecima, godinama ili desetljećima, sadrže znatan udio sporo-desorbirajuće frakcije. Isto tako, pesticidi koji su zastupljeni u uzorcima tijekom dužeg vremenskog perioda su manje bioraspoloživi u odnosu na pesticide koji se nalaze u svježe zagađenim uzorcima, i to radi: smanjene biorazgradnje, smanjene dostupnosti biljkama i životinjama, smanjene toksičnosti te smanjene sposobnosti ekstrakcije prema blagim ekstrakcijskim sredstvima, uslijed preraspodjele pesticida iz amorfne faze organske tvari u kondenziranu fazu (sekvestracije). Stupanj smanjenja bioraspoloživosti tijekom vremena „starenja“ zavisi od koncentracije pesticida te uvjeta sredine i osobina krute faze tla. Sekvestracija je zato izraženija pri nižim koncentracijama pesticida, vlažnim ili suhim uvjetima sredine, dok brzina i stupanj sekvestracije variraju ovisno o uzorku tla. [5]

1.4.3.1. Mehanizmi spore desorpcije pesticida s tla

Postoje dva glavna mehanizma spore desorpcije pesticida s tla, a to su: difuzija u porama tla te difuzija kroz organsku tvar tla. Mehanizam difuzije u porama tla pretpostavlja kako je proces koji definira brzinu procesa desorpcije zapravo molekulska difuzija u pornoj vodi te kako je usporenje kromatografskog tipa radi sorpcije na površinama pora, koje mogu ili ne moraju biti prekrivene organskom tvari tla. S druge strane, mehanizam difuzije kroz organsku tvar tla pretpostavlja kako je difuzija kroz prirodnu organsku tvar tla zapravo stupanj koji određuje brzinu same desorpcije pesticida s tla. [33]

Difuzija kroz organsku tvar tla može se podijeliti na:

1. Difuziju kroz amorfnu fazu organske tvari tla;

2. Difuziju kroz kondenziranu fazu organske tvari tla.

Pretpostavlja se kako je difuzija kroz kondenziranu fazu organske tvari tla puno sporiji proces od difuzije kroz amorfnu fazu organske tvari tla. [5] Postoji i vjerojatnost da se spomenuti mehanizmi odvijaju u isto vrijeme te kako mehanizam difuzije kroz organsku tvar tla dominira u tlima gdje je veći udio organske tvari tla te nizak stupanj agregacije, dok u tlima gdje je udio organske tvari tla nešto niži te stupanj agregacije visok, dominira mehanizam difuzije u porama tla. [33]

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Sorpcijsko-desorpcijski procesi su iznimno bitni kada su u pitanju transport i sudbina pesticida u tlu i okolišu. Praćenjem kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa moguće je dobiti uvid u vrijeme koje je potrebno za uspostavljanje ravnoteže kod spomenutih procesa, koje nekada može iznositi nekoliko sati, a nekada i više od jedne godine. O tome koliko će vremena biti potrebno za uspostavljanje ravnoteže procesa, najveći će utjecaj imati koncentracija pesticida, čija se vrijednost odnosi obrnuto proporcionalno prema vremenu, a zatim i vrsta samog sorbensa. Isto tako, moguće je saznati informacije vezane za bioraspoloživost pesticida u tlu. Ukoliko je pesticidi zastupljen u tlu kroz kraći vremenski period, tada je on više bioraspoloživ, odnosno imati će tendenciju prodirati kroz slojeve tla do podzemnih voda koje, ukoliko se koriste za ljudsku potrošnju, mogu štetno utjecati na ljudsko zdravlje. Iako je upotreba pesticida korisna iz mnogih aspekata, njihova pretjerana uporaba predstavlja opasnost u pogledu onečišćenja voda, zraka i tla te, shodno tome i čitavog ekosustava, što dovodi do narušavanja kvalitete života, kako današnjim, tako i budućim generacijama. Radi svega navedenog, cilj ovoga istraživanja bio je analizirati kinetiku, odnosno brzinu kemijske reakcije sorpcijsko-desorpcijskih procesa insekticida acetamiprida u tlima Republike Hrvatske, u svrhu proučavanja pokretnosti acetamiprida u tlu.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

- Natrijev acetat p.a., (CH_3COONa), Kemika - Zagreb, Hrvatska
- Fenolftalein indikator p.a., Kemika-Zagreb, Hrvatska
- Natrijev hidroksid p.a., (NaOH), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- Kalijev bikromat p.a., ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- Sumporna kiselina p.a., (H_2SO_4), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- Glukoza p.a., ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$), Merck, Njemačka
- Natrijev pirofosfat p.a., ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- Acetamid, 99%, Dr. Ehrenstorfer GmbH (Reference Materials for Residue Analysis), Njemačka
- Acetonitril za HPLC, ultra gradient grade, J.T.Baker, Nizozemska
- Kalcijev klorid p.a., (CaCl_2), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- Metanol, (CH_3OH), hypergrade for LC MS, Njemačka
- Amonijev formijat, (NH_4HCO_2), Dr. Ehrenstorfer GmbH, Njemačka
- Pestizidruck kit RESTEK 31971 LC Multi, Njemačka
- Helij (99,999%) ili drugi plin prema preporuci proizvođača
- Kisik čistoće minimalno 99,999% i kisik čistoće minimalno 99,50%
- Komprimirani zrak bez ulja i vode
- Standard EDTA za CHN s certifikatom ($w_{\text{C}}=41,09\%$; $w_{\text{H}}=5,51\%$; $w_{\text{N}}=9,56\%$)

3.1.2. Instrumenti

- Tehnička vaga, PCB 1000-2, Kern, Njemačka
- Analitička vaga, OHAUS Explorer, Nänikon, Švicarska
- Rotacijska miješalica, Unimax 1010 s inkubatorom, Heidolph, Njemačka
- pH-metar, MP 220, Metler Toledo, Njemačka
- Spektrofotometar, UV-VIS Spectroquant® Pharo 100, Merck, Darmstadt, Njemačka
- Centrifuga, Rottina 420R, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Njemačka
- Leco 628 CHNS analizator, SAD
- MS-detektor: AB SCIEX 4500 QTRAP, SAD
- HPLC: Exion LC, SAD
- Kolona: Phenomenex Kinetex 2,6 μm C18 100 Å 100 x 2,1 mm, SAD

- Atomski apsorpcijski spektrofotometar, Perkin Elmer Analyst 200, SAD

3.1.3. Uzorci tla

Uzorci tla uzorkovani su na području zapadne Slavonije, na 4 lokaliteta: Ploština (oranica, uzorak O, geografske koordinate: 45°29'00,0" S, 17°07'00,0" I), Pakrac (šuma, uzorak Š, geografske koordinate: 45°49'00,0" S, 17°08'00,0" I), Lipik (jezero Raminac, uzorak J, geografske koordinate: 45°42'00,0" S, 17°13'00,0" I), Kutina (oranica, uzorak Kt, geografske koordinate: 45°47'00,0" S, 16°80'00,0" I), dok je zadnji uzorak kupljen u trgovini i označen kao uzorak Ku. Uzorkovanje je za svaki uzorak provedeno 4 puta, na istome mjestu, na dubini od 30 cm, nakon čega su uzorci spremljeni u staklenu ambalažu. Uzorci su zatim homogenizirani te osušeni u suhoj i mračnoj prostoriji, zaštićeni od atmosferilija. Nakon 14 dana provedeno je usitnjavanje uzoraka tla i prosijavanje kroz sito veličine otvora od 2 mm te su kao takvi spremljeni u ambalažu do provedbe analize. [34]

3.2. Metode

3.2.1. Određivanje mehaničkog sastava tla

Određivanje mehaničkog sastava tla ponajprije zahtijeva pripremu tla tijekom koje dolazi do razaranja strukturnih agregata, odnosno slijepljenih mehaničkih elemenata, nakon čega slijedi razdvajanje na temelju veličine čestica. U analizi je korištena metoda pripreme tla uz pomoć 0,4 M natrijevog pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$), gdje je najprije odvagano 10 g uzorka tla koje je preneseno u Erlenmeyerovu tikvicu, preliveno s otopinom natrijevog pirofosfata, promućkano i ostavljeno 24 sata, nakon čega je dodano 250 mL destilirane vode te ostavljeno na rotacijskoj miješalici narednih 6 sati. Uz pomoć sita veličine otvora 0,2 mm, suspenzija je prebačena u cilindar volumena 1 L te nadopunjena destiliranom vodom do oznake. Frakcija zaostala na situ je krupni pijesak (veličine čestica 2-0,2 mm), dok ostale frakcije kroz otvore sita prolaze u cilindar. Frakcije krupnog pijeska prebačene su u emajliranu ili porculansku zdjelicu te osušene i odvagane. Na temelju cjelokupne odvage tla, računom su dobiveni postoci frakcije krupnog pijeska u tlu. U svrhu određivanja frakcija manjih od 0,02 mm, stakleni cilindar je nadopunjen destiliranom vodom do oznake te snažno promiješan i ostavljen u okomitom položaju radi taloženja. Frakcijama manjim od 0,02 mm potrebno je 4 minute i 48 sekundi za prelazak puta od 10 cm, pri temperaturi od 20 °C. Istekom spomenutog vremena, provedeno je pipetiranje 10 mL suspenzije na dubini od 10 cm te je količina frakcija manjih od 0,02 mm dobivena sušenjem i vaganjem. Frakcije manje od 0,002 mm otpipetirane su na dubini

od 10 cm, pri temperaturi od 20 °C, ali nakon 8 sati taloženja. Izračun udjela frakcije gline izvršen je na identičan način kao i kod gline i praha zajedno.

Metodom određivanja mehaničkog sastava tla moguće je izravno odrediti dvije kategorije čestica: krupni pijesak (čestice veličine 2-0,2 mm, prosijavanjem), glina (čestice manje od 0,002 mm, pipetiranjem s dubine od 10 cm, nakon 8 sati). Preostale dvije kategorije čestica moguće je odrediti računski: prah (čestice veličine 0,02-0,002 mm, oduzimanjem udjela gline od udjela pipetiranih čestica nakon 4 minute i 48 sekundi (glina i prah zajedno)), sitni pijesak (čestice veličine 0,2-0,002 mm, oduzimanjem udjela svih ostalih kategorija čestica od 100 %).

3.2.2. Određivanje aktualne i supstitucijske kiselosti tla

Određivanje aktualne i supstitucijske kiselosti tla provedeno je u svrhu utvrđivanja pH reakcije tla (izraženoj u pH jedinicama) koja predstavlja pokazatelj velikog broja agrokemijskih svojstava tla koji imaju veliku važnost kada je u pitanju ishrana biljaka. Određivanje aktualne kiselosti tla provedeno je u suspenziji tla s H₂O, dok je određivanje supstitucijske kiselosti provedeno u suspenziji tla s 0,1 M CaCl₂. Potenciometrijskom metodom je uz pomoć pH-metra izvršeno ispitivanje kiselosti uzoraka tla.

Tehničkom vagom odvagano je 10 g tla te preneseno u čašu volumena 100 mL, nakon čega su uzorci preliveni s 25 mL prokuhane destilirane vode (koja ne sadrži CO₂), odnosno 0,01 M CaCl₂ te miješani 1 sat na rotacijskoj miješalici. Suspenzija je zatim prenesena u čašu u kojoj je izvršeno mjerenje uz pomoć pH-metra.

Osim H iona, za biljke je štetan i određeni dio H iona koji je vezan u sorpcijskom kompleksu pa je zato za klasifikaciju pH reakcije tla upotrebljavana klasifikacija prema Thunu [35]:

- 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 tla (HK)

Određivanje hidrolitičke kiselosti tla provodi se neutralizacijom tla uz pomoć višebaznih soli, gdje ne dolazi do izmjene H⁺ iona lužinama pri istoj pH vrijednosti sredine. Hidrolitička kiselost predstavlja nezasićenost sorpcijskog kompleksa lužnatim ionima. Uvelike može

poslužiti prilikom utvrđivanja potrebe tla za kalcizacijom te u svrhu dobivanja informacije o ukupnoj potencijalnoj kiselosti tla, a izražava se u mmol/100 g, odnosno cmol/kg tla. [10]

Tehničkom vagom odvagano je 20 g tla te preliveno s 50 mL 1 M otopine natrijevog acetata (CH_3COONa) i ostavljeno na rotacijskoj miješalici 1 sat. Uzorak je zatim filtriran, uzeto je 10 mL filtrata koji je ugrijan do vrenja radi uklanjanja CO_2 , dodano je 1-2 kapi indikatora fenolftaleina te je uzorak vruće titriran uz pomoć 0,1 M NaOH do promjene boje u crvenkastu.

Hidrolitička kiselost se izračunava prema slijedećem izrazu (20):

$$\text{HK} = (\text{a} \times \text{k} \times 10 \times 1,75)/\text{m} \text{ (cmol (+)/kg tla)} \quad (20)$$

gdje su:

- a - utrošak 0,1 M NaOH;
- k - faktor lužine;
- m - alikvotna masa tla;
- 1,75 - popravak za H^+ ione koji nisu zamijenjeni.

3.2.4. Određivanje kapaciteta izmjene kationa (KIK/CEC)

Zamjenom kationa sorbiranih na sorpcijskom kompleksu, moguće je odrediti kapacitet sorpcijskog kompleksa određenog tla. Takva izmjena kationa na sorpcijskom kompleksu tla događa se uz prisustvo NH_4^+ iona iz otopine amonijevog acetata ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$). Kationski izmjenjivački kapacitet izražava se u mmol/100 g tla, odnosno u cmol/kg tla.

Određivanje količine izmjenjivih kationa: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , na sorpcijskom kompleksu tla provedeno je upotrebom metode ekstrakcije uz pomoć $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, uključujući trostruko centrifugiranje uzoraka tla. Koncentracija spomenutih kationa u 100 mL tla izmjerena je uz pomoć atomskog apsorpcijskog spektrofotometra. Koncentracije Na^+ (589,0 nm) i K^+ (404,4 nm) izmjerene su emisijskom tehnikom, dok su koncentracije Ca^{2+} (422,7 nm) i Mg^{2+} (202,6 nm) izmjerene apsorpcijskom tehnikom. Kapacitet izmjene kationa izračunat je zbrojem vrijednosti hidrolitičke kiselosti tla i udjela alkalnih kationa čija je prisutnost utvrđena u uzorku.

3.2.5. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom

Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom provedeno je mokrim spaljivanjem organske tvari tla.

Tehničkom vagom odvagano je 1 g tla (prethodno prosijanog kroz sito veličine otvora 2 mm) u čaši volumena 300 mL te je dodano 30 mL 0,33 M kalijevo bikromata ($K_2Cr_2O_7$) i 20 mL koncentrirane sumporne kiseline (H_2SO_4). Takva vruća smjesa ostavljena je u sušioniku na temperaturi od 98-100 °C, 90 minuta. Uzorci su zatim ohlađeni te je dodano 80 mL destilirane vode, a spektrofotometrijsko mjerenje je izvršeno nakon 24 sata pri valnoj duljini od 585 nm. Rezultat je izražen u postocima (%).

Kalibracijski dijagram na osi apscisa sadrži maseni udio humusa (%), a na osi ordinata apsorpciju pojedinih standarda. Radni standardi pripremljeni su s: 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1,0; i 2,0 mL 10 % glukoze, što odgovara masenom udjelu od: 0, 4, 8, 12, 16, 20, 40 i 80 mg C/g, odnosno: 0,4; 0,8; 1,2; 1,6; 2; 4; i 8 % C (% humusa = % C x 1,724; humus sadrži 58 % C, $100/58 = 1,724$), dok standardi odgovaraju: 0,69; 1,38; 2,07; 2,76; 3,44; 6,88; i 13,76 % humusa (tablica 5.).

Tablica 5. Standardne otopine glukoze za konstrukciju kalibracijskog dijagrama

Broj	mL osnovnog standarda	Maseni udio (%)	
		% C	% humusa
1	0	0	0
2	0,1	0,4	0,69
3	0,2	0,8	1,38
4	0,3	1,2	2,07
5	0,4	1,6	2,76
6	0,5	2,0	3,44
7	1	4,0	6,88
8	2	8,0	13,76

*C - organski ugljik

Temeljem količine humusa, tla se mogu svrstati slijedeći klasifikaciju po Gračaninu [36]:

- < 1 % - vrlo slabo humuzno tlo;
- 1-3 % - slabo humuzno tlo;
- 3-5 % - dobro humuzno tlo;
- 5-10 % - jako humuzno tlo;
- > 10 % - vrlo jako humuzno tlo.

3.2.6. Određivanje sastava humusa po metodi Kononove i Bjelčikove

Temeljem udjela organske tvari u tlu, uzorci su vagani kako slijedi: 2,5-5 g tla za udio humusa > 10 %, 5-10 g tla za udio humusa 3-10 % te 10-20 g tla za udio humusa 0,5-3 %. Odvagano tlo preneseno je u Erlenmeyerovu tikvicu te preliveno s 300 mL 0,1 M $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ i 0,1 M NaOH. Erlenmeyerova tikvica je zatim zatvorena gumenim čepom, promućkana te ostavljena stajati 16-18 sati, nakon čega je suspenzija dobro promiješana i filtrirana uz pomoć dvostrukog filter papira uz zanemarivanje prvih mutnih kapi. Bistar filtrat sakupljen je u novoj tikvici.

3.2.6.1. Određivanje ukupnog ugljika

Kod prisutnosti tamnijeg filtrata, uzeto je 2-5 mL filtrata, dok je kod prisutnosti svjetlijeg filtrata uzeto 10-15 mL filtrata. Sadržaj je prebačen u tikvicu volumena 100 mL te je dodano 0,5 M H_2SO_4 do stvaranja mutnoće i taloga (pH 7). Sadržaj je isparen do suha te je određivanje ugljika provedeno bikromatnom metodom.

3.2.6.2. Određivanje ugljika u humiskim kiselinama

U slučaju tamnijeg filtrata, uzeto je 20-25 mL filtrata, dok je u slučaju svjetlijeg filtrata uzeto 40-50 mL filtrata te je prenijeto u čašu volumena 100 mL. Uzorcima je zatim dodana koncentrirana H_2SO_4 do stvaranja mutnoće i taloga (pH 2-3), stavljeni su u sušionik na temperaturu od 80 °C u vremenu od 30 minuta i nakon toga ohlađeni i ostavljeni u čaši radi potpunog taloženja huminskih kiselina do slijedećeg dana. Filtracija je provedena uz pomoć filter papira plave vrpce navlaženog s 0,05 M H_2SO_4 . Talog je ispran s H_2SO_4 do odsustva žute boje u filtratu. Filtrat je zanemaren, a talog je otopljen vrućom 0,05 M NaOH, nakon čega je sadržaj prebačen u tikvicu volumena 100 mL. Nakon provedenog hlađenja, odmjerna tikvica je napunjena destiliranom vodom do oznake te je iz nje uzeto po 5-20 mL filtrata, ovisno o boji filtrata. Određivanje ugljika u huminskim kiselinama provedeno je bikromatnom metodom.

3.2.6.3. Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama

Određivanje udjela ugljika u fulvinskim kiselinama provedeno je izračunom iz razlike ukupnog ugljika u ekstraktu i ugljika huminskih kiselina.

3.2.7. Priroda građe huminskih kiselina

Nastavno na metodu Kononove i Bjelčikove, izvršeno je spektrofotometrijsko mjerenje izdvojenih huminskih kiselina pomoću smjese $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ i NaOH pri valnim duljinama

od 465 nm i 665 nm. Kononova i Bjelčikova temeljem omjera spomenutih apsorbancija ($A_{465}:A_{665}$) za razne tipove tala navode kako slijedi [37]:

- za podzolirana tla - oko 5;
- tamno siva šumska tla - 3,5;
- normalni černoziem - 3-3,5;
- kestenjava tla - 3,8-4;
- sjeroziem - 4-4,5;
- crvena tla supropa - oko 5.

3.2.8. Određivanje sadržaja dušika, ugljika i vodika u tlu

Princip metode određivanja sadržaja dušika, ugljika i vodika u tlu temelji se na spaljivanju uzorka tla u oksidirajućoj atmosferi unutar vertikalne peći, gdje elementarni dušik, ugljik i vodik prelaze u N_2 , NO_x , CO_2 i H_2O na temelju kojih se određuju udjeli spomenutih elemenata u tlu. Za detekciju ugljika koristi se infracrveni detektor (IR) kao i za detekciju vodika, dok se za detekciju dušika koristi detektor toplinske vodljivosti (TC). Sadržaj dušika određuje se na način da se smjesa izgorivih plinova koja je nošena helijem odvede u katalitičku peć gdje NO_x prelazi u NO_2 , nakon čega slijedi uklanjanje CO_2 i vlage te detekcija mješavine helija i dušika u TC i mjerenje količine N_2 . Sadržaj ugljika i vodika tlu određuje se uz pomoć neposredne IR apsorpcije mjerenjem količine CO_2 i H_2O .

Odvagano je 100-500 mg uzorka tla (ovisno o vrsti uzorka) u foliji za uzorke, nakon čega je računalnim programom automatski prebačena točna odvaga s analitičke vage u g na 4 decimale, to jest u mg na jednu decimalu koja je kasnije korištena za izračun. Folija je zatim preklopljena tako da je osigurano hermetično zatvaranje uzorka uz minimalno prisustvo zraka i postavljena na prazno mjesto autosamplera CHN analizatora te je pokrenuta analiza. Po završetku analize, prikazan je rezultat u masenom postotku (%). Ukoliko uzorak nije prethodno osušen u svrhu uklanjanja vlage, tada je potrebno unijeti vrijednost vlage u postotku u računalni program. Sadržaj dušika, ugljika i vodika u analiziranim uzorcima tla izražen je kao postotak mase na suhu tvar, kao srednja vrijednost, kako slijedi:

- < 0,1 % - na četiri decimale;
- 0,1-1 % - na tri decimale;
- 1-10 % - na dvije decimale;
- > 10 % - na jednu decimalu.

Za izradu kalibracijske krivulje, u foliji za uzorke odvagani su standardi EDTA u triplicatima, mase: 70 mg, 100 mg, 150 mg, 200 mg i 250 mg, te analizirani na CHN analizatoru. Nadalje, u računalni program upisane su certificirane vrijednosti sadržaja svakog pojedinog elementa temeljem čega je izračunata masa elemenata unutar svake odvage standarda. Kalibracijski pravac konstruiran je u obliku ovisnosti površine pika o masi analita.

3.2.9. Sorpcija i desorpcija acetamiprida u tlu

Sorpcijsko-desorpcijski procesi ispitivani su uz pomoć metode za određivanje ostataka pesticida u hrani prema normama: HRN EN ISO 12393-1:2013, 12393-2:2013 te 12393-3:2013, razvijenoj od strane AB SCIEX kao metoda za određivanje 203 pesticida. Standardne otopine acetamiprida (1000 µg/mL) pripremljene su na način da su otapane u acetonitrilu pa su iz standardnih otopina zatim pripremljena razrjeđenja u koncentracijama od 0,1-25 µg/mL, pri čemu je u svrhu razrjeđivanja korištena 0,1 M CaCl₂.

3.2.9.1. Kinetika sorpcije acetamiprida u tlu

Analize su provedene u duplikatima te je svaki uzorak sadržavao 5 g tla u koje je dodano 25 mL otopine acetamiprida u polipropilenskim kivetama za centrifugiranje volumena 50 mL. Korištena je koncentracija acetamiprida od 20 mg/L, a za kontrolu je korištena proba koja nije sadržavala otopinu acetamiprida, već samo tlo te proba bez tla, ali s dodatkom acetamiprida. Uzorci su zatim miješani na rotacijskoj miješalici u periodu od 96 sati na temperaturi eksperimenta u svrhu postizanja stanja ravnoteže. U 0., 1., 3., 6., 12., 24., 48. i 96. satu je uzet 1 mL uzorka radi kinetičkog ispitivanja. Suspenzija je centrifugirana pri 4000 okr/min u periodu od 30 minuta na temperaturi eksperimenta, nakon čega su otopine prebačene u tikvice za uparavanje u kojima je na vakuum uparivaču uparen tekući sloj, dok je ostatak otopljen u 1 mL smjese acetonitril:voda (20:80 V/V), te analiziran na LC-MS-u. Udio acetamiprida sorbiranog u određenim vremenskim intervalima izračunat je iz razlike početne koncentracije te koncentracije u određenom vremenu preračunate na masu tla, što je prikazano slijedećim izrazom (21):

$$q^{\text{sor}} = \frac{(Y_i - Y_{\text{eq}}) \times V}{m} \quad (21)$$

gdje su:

- q^{sor} - sorbirani udio acetamiprida (mg/kg);
- γ_i - početna koncentracija acetamiprida (mg/L);
- γ_{eq} - ravnotežna koncentracija acetamiprida (mg/L);
- V - volumen otopine (L);
- m - masa tla (kg).

3.2.9.2. Kinetika desorpcije acetamiprida u tlu

Proces desorpcije proveden je korištenjem klasične metode dekantiranja-dopunjavanja po završetku procesa sorpcije. Vodena otopina acetamiprida u ravnoteži s krutom fazom zamijenjena je otapalom koji nije imao sorbat. Sustav je zatim podlegnut novom uravnotežavanju uz višestruko ponavljanje procedure koja je sačinjena od uklanjanja 25 mL supernatanta po završetku procesa sorpcije te njegovom zamjenom s istim volumenom 0,01 M CaCl_2 . Otopina je zatim miješana na rotacijskoj miješalici 24 sata u svrhu postizanja stanja ravnoteže, dekantirana te centrifugirana pri 4000 okr/min u periodu od 30 minuta, nakon čega je uzeto 1 mL bistrog supernatanta koji je dalje korišten u analizi. Procedura je ponovljena pet puta. Udio acetamiprida koji je preostao sorbiran za čestice tla izračunat je kao razlika početnog sorbiranog udjela te desorbiranog udjela, što je prikazano slijedećim izrazom (22):

$$q^{\text{des}} = \frac{(\gamma_{\text{eq}} - \gamma_{\text{des}}) \times V}{m} \quad (22)$$

gdje su:

- q^{des} - desorbirani udio acetamiprida (mg/kg);
- γ_{eq} - ravnotežna koncentracija acetamiprida (mg/L);
- γ_{des} - desorbirana koncentracija acetamiprida (mg/L);
- V - volumen otopine (L);
- m - masa tla (kg).

3.2.10. Kromatografska analiza acetamiprida

Ostatak acetamiprida otopljen je u 1 mL smjese acetonitril:voda (20:80 V/V), nakon čega je 30 μL uzorka prebačeno u vijalu i postavljeno u instrument. Odjeljivanje je provedeno gradijentom elucijom. U kromatografskoj analizi korištene pokretne faze bile su smjese otapala vode i metanola s 5 mM amonijevim formijatom (prva pokretna faza 90:10 V/V, druga pokretna faza 10:90 V/V), temperatura kolone iznosila je 40 °C, uz protok pokretne faze kroz

kolonu od 0,4 mL/min. Detekcija acetamiprida provedena je uz pomoć masenog spektrometra, a ukupno trajanje analize iznosilo je 20 minuta pri MS/MS uvjetima, ionizacije pri atmosferskom tlaku (API) kako slijedi: tlak plina od 30 psi, napon ionskog spreja od 5500 V, temperatura od 400 °C, tlaka prvog plina od 50 psi te drugog plina od 55 psi. Pomoću LC-MS spektra očitani su omjeri mase i naboja vrška te su određene koncentracije na temelju kalibracijskog dijagrama standardne otopine acetamiprida.

3.2.11. Analiza podataka

Rezultati analize prikazani su u obliku intervala pouzdanosti oko aritmetičke sredine. Statistička usporedba rezultata provedena je uz pomoć programske podrške Statistica® 14.0.0 (TIBCO Software, Kalifornija, SAD) uz uporabu neparametrijskog testa Kendall-Tau te metode višestruke linearne regresije, uz granicu pouzdanosti u iznosu od 5 % ($p < 0,05$). Kinetička testiranja provedena su uz pomoć programske podrške Wolfram Research Mathematica® 7,0 (WolframResearch Co., Illinois, SAD) te Berkley Madonna, uz korištenje parametara koeficijenta determinacije (R^2), korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (SRMSE) te hi-kvadrat testa (χ^2 test).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Mehanički sastav tla

Uzorci tla uzorkovani na području zapadne Slavonije te kupljeni uzorak u trgovini pripremljeni su za analizu i kao takvi podvrgnuti određivanju mehaničkog sastava tla uz pomoć $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ kako je prethodno opisano. Rezultati analize mehaničkog sastava tla prikazani su u Tablici 6.

Tablica 6. Rezultati analize mehaničkog sastava tla

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

Čestice koje prevladavaju u tlu određuju samu prirodu mineralnog tla. Iz toga razloga, vrlo je bitno odrediti udio različitih frakcija u tlu s obzirom na veličinu njihovih čestica određivanjem mehaničkog sastava tla. Također, mehanički sastav tla utječe i na ostala svojstva tla koja imaju veliku ulogu kada su u pitanju korištenje i upravljanje zemljištem. [8]

Temeljem podjele prema teksturalnim oznakama tla na osnovu kvantitativnih odnosa pojedinih krutih čestica u određenoj masi tla, odnosno temeljem klasifikacije po Attenbergu (Tablica 2.), tla kod kojih udio čestica promjera manjeg od 0,02 mm (udio gline i praha zajedno) sačinjava $\leq 10\%$ klasificiraju se kao pjeskulje, 10-25 % kao ilovaste pjeskulje, 25-40 % kao pjeskovite ilovače, 40-50 % kao teže ilovače, 50-75 % kao glinaste ilovače te $\geq 75\%$ kao teške gline. Sukladno spomenutoj klasifikaciji, uzorci Š (56,82 %), J (64,54 %), O (67,66 %) i Kt (69,40 %) se klasificiraju kao glinaste ilovače, dok se uzorak Ku (3,59 %) klasificira kao pjeskulja.

Pjeskovita tla, kao što je uzorak Ku smatraju se grubo teksturiranim tlima, dok se ilovasta tla smatraju srednje, a glinovita fino teksturiranim tlima, odnosno uzorci Š, J, O, i Kt (klasificirani kao glinaste ilovače) bi se shodno tome mogli smatrati srednje do fino teksturiranim tlima.

U svom diplomskom radu, Tijan [39] je određivala mehanički sastav tla s područja: Pridraga-Grbe (Ravni kotari), Dubrovnika, Istre i Krka. Sukladno rezultatima analize, odnosno dobivenim udjelima gline i praha, tla s područja Pridraga-Grbe (Ravni kotari) (44,9 %) i

Dubrovnika (44,2 %) klasificirana su kao obične ilovače, tlo s područja Istre (80,3 %) u tešku glinu te tlo s područja Krka (66,4 %) u glinastu ilovaču. Identičnu analizu provela je i Šimić [37] u svom završnom radu na uzorcima istarskih maslinika, gdje su svi analizirani uzorci klasificirani kao pjeskulje s udjelima gline i praha u rasponu od 2,84-7,00 %.

4.2. Kiselost tla, kationski izmjenjivački kapacitet (KIK) i količina izmjenjivih kationa

Kiselost tla podrazumijeva aktualnu (trenutnu), supstitucijsku (izmjenjivu) i hidrolitičku kiselost tla. Aktualna (trenutna) kiselost tla određivana je u suspenziji tla s H₂O, supstitucijska (izmjenjiva) kiselost tla u suspenziji tla s 0,01 M CaCl₂, dok je hidrolitička kiselost tla određivana u reakciji s CH₃COONa, nakon čega je provedena titracija s 0,1 M NaOH. Zamjenom sorbiranih kationa na sorpcijskom kompleksu uz prisustvo NH₄⁺ iona iz otopine CH₃COONH₄, omogućeno je određivanje kationskog izmjenjivačkog kapaciteta. Rezultati analize kiselosti tla i kationskog izmjenjivačkog kapaciteta prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Rezultati analize kiselosti tla (aktualna, supstitucijska i hidrolitička kiselost) i KIK (kationski izmjenjivački kapacitet)

Oznaka uzorka tla	pH u H ₂ O	pH u CaCl ₂	HK (cmol/kg)	KIK (cmol/kg)
Š	6,04 (± 0,05)	4,94 (± 0,11)	133,9 (± 0,11)	181,31
J	5,59 (± 0,01)	5,29 (± 0,06)	46,16 (± 0,05)	89,83
O	5,89 (± 0,07)	5,25 (± 0,04)	45,86 (± 0,05)	91,04
Kt	5,64 (± 0,06)	5,55 (± 0,04)	65,94 (± 0,03)	108,94
Ku	5,59 (± 0,01)	5,60 (± 0,01)	140,38 (± 0,07)	301,21

*HK - hidrolitička kiselost

Određivanje kiselosti tla predstavlja jednu od osnovnih analiza tla pomoću koje je moguće procijeniti samu plodnost tla te izračunati određene gnojidbene preporuke. [40] Kisela tla najčešće se nalaze u rasponu pH vrijednosti od 4-7. Ukoliko su prisutne slobodne kiseline poput H₂SO₄, tada su pH vrijednosti niže od 4, dok se pH vrijednosti iznad 7 odnose na alkalna tla, a pH vrijednosti iznad 8 na jako alkalna tla, čime ukazuju na višak CaCO₃. Većina obradivih tla svrstavaju se u raspon pH vrijednosti od 5-8. [41] Temeljem klasifikacije po Thunu, pH vrijednosti tla manje od 4,5 označavaju jako kiselu reakciju, u rasponu od 4,5-5,5 kiselu reakciju, u rasponu od 5,5-6,5 slabo kiselu reakciju, u rasponu od 6,5-7,2 neutralnu reakciju i pH vrijednosti tla iznad 7,2 alkalnu reakciju tla. Temeljem klasifikacije po Schefferu i Schachtschabelu (tablica 3.) pH vrijednosti u rasponu od 3,50-4,50 označavaju ekstremno

kiselost tla, u rasponu od 4,51-5,00 vrlo jako kiselost tla, u rasponu od 5,01-5,50 jako kiselost tla, u rasponu od 5,51-6,00 umjereno kiselost tla, u rasponu od 6,01-6,50 slabo kiselost tla, u rasponu od 6,51-7,30 neutralno tlo, u rasponu od 7,31-7,80 slabo alkalno tlo, u rasponu od 7,81-8,50 jako alkalno tlo i pH vrijednosti tla u rasponu od 8,51-9,00 ekstremno alkalno tlo.

Aktualna (trenutna) kiselost tla posljedica je vezanja iona (poglavito H^+ , a zatim i Al^{3+} i OH^- iona) za koloide tla čime dolazi do stvaranja adsorpcijskog kompleksa tla. Zamjenom tih iona, oslobađaju se u vodenu otopinu tla. [10, 41]

Izmjenjiva (supstitucijska) kiselost tla usko je vezana za prisustvo H^+ iona, a dijelom i iona željeza i aluminijskih tijekom koje uz pomoć neutralnih soli dolazi do zamjene spomenutih iona na sorpcijskom kompleksu i konačnog prelaska u vodenu otopinu tla. [10] Veći dio izmjenjive (supstitucijske) kiselosti ovisan je o H^+ ionima kada je riječ o tlima kod kojih organska tvar ima znatnu ulogu u kapacitetu izmjene baza, pošto je znatno kompliciranije ekstrahirati aluminij iz organske tvari tla. Isto tako, izmjenjiva kiselost varira sukladno prirodi tla te stupnju zasićenosti bazama, kao sastavni dio ukupne kiselosti tla. [42] Također, izmjenjiva kiselost daje uvid u stanje adsorpcijskog kompleksa tla i druge uvjete od značaja za hranidbena svojstva tla. [10]

Hidrolitička kiselost tla rezultat je procesa neutralizacije tla uz pomoć višebaznih mineralnih kiselina, gdje ne dolazi do zamjene svih prisutnih H^+ iona s lužinama pri jednakoj pH vrijednosti medija, a titracijom uz pomoć kiselina ili lužina moguće je odrediti ukupnu kiselost ili alkalnost tla. Parametar hidrolitičke kiselosti tla uvelike je koristan za utvrđivanje potreba tla za kalcijacijom tijekom čega dolazi do povećanja pH vrijednosti tla te za dobivanje informacije o ukupnoj potencijalnoj kiselosti tla. [10, 41]

Srednja vrijednost aktualne (trenutne) kiselosti analiziranih uzoraka tla iznosila je $5,75 (\pm 0,04)$, gdje je najniža pH vrijednost zapažena kod uzoraka J i Ku ($5,59 \pm 0,01$), a najviša pH vrijednost kod uzorka Š ($6,04 \pm 0,05$). Srednja vrijednost izmjenjive (supstitucijske) kiselosti analiziranih uzoraka tla iznosila je $5,33 (\pm 0,05)$, gdje je najniža pH vrijednost zapažena kod uzorka Š ($4,94 \pm 0,11$), a najviša pH vrijednost kod uzorka Ku ($5,60 \pm 0,01$). Temeljem klasifikacije po Thunu, pH vrijednosti analiziranih tla označavaju kiselu reakciju tla, dok temeljem klasifikacije po Schefferu i Schachtschabelu tla variraju između umjereno i slabo kiselih tla. Srednja vrijednost hidrolitičke kiselosti analiziranih uzoraka tla iznosila je $86,46 \text{ cmol/kg}$, gdje je najniža vrijednost hidrolitičke kiselosti zapažena kod uzorka O ($45,86 \text{ cmol/kg}$), a najviša vrijednost hidrolitičke kiselosti kod uzorka Ku ($140,38 \text{ cmol/kg}$).

Kiselost tla je ispitivana i na pseudoglejnim tlima Slavonije i Baranje gdje je zapaženo kako su svi uzorci tla uzorkovani iz oraničnih slojeva na dubini od 30 cm kiselu. Vrijednosti aktualne kiselosti protezale su se u rasponu od 4,67-6,61 te su označavale raspon od vrlo jako kisele do neutralne reakcije. Uzorci tla uzorkovani u podoraničnim horizontima nisu se značajno razlikovale od prethodno spomenutih uzoraka uzorkovanih na dubini od 30 cm, a vrijednosti aktualne kiselosti su se protezale u rasponu od 5,33-6,98 te također pripadale istom rangu kiselosti. Prosječna vrijednost izmjenjive kiselosti kod uzoraka uzorkovanih iz oraničnih slojeva na dubini od 30 cm iznosila je 4,32, dok su se općenito vrijednosti kretale u rasponu od 3,74-5,14, odnosno od ekstremno kisele do jako kisele reakcije. Prosječna vrijednost uzoraka uzorkovanih u podoraničnim horizontima protezale su se u rasponu od 3,83-5,75 i kao takve pripadale istom rangu kiselosti kao i u slučaju aktualne kiselosti analiziranih uzoraka tla. Također je ispitivana i hidrolitička kiselost tla gdje je zapažen utjecaj koncentracije vodikovih iona prisutnih u otopini tla koji su doveli do razlike u vrijednostima hidrolitičke kiselosti u oraničnim slojevima i podoraničnim horizontima. Vrijednosti hidrolitičke kiselosti tla u oraničnim slojevima kretale su se u rasponu od 1,84-8,44 cmol/kg, dok se ta vrijednost u podoraničnim horizontima kretala u rasponu od 0,00-6,04 cmol/kg. [43]

Općenito, reakcija tla ima velik utjecaj na razne fizikalno-kemijske procese u tlu te na dostupnost hranjivih tvari biljkama. Optimalna pH vrijednost nalazi se u rasponu od 6,5-7,2 te označava slabo kiselu do neutralnu reakciju koja osigurava optimalne uvjete za rast biljaka. U slučaju ne ispunjavanja takvog uvjeta, javlja se poremećaj mineralne ishrane biljaka. [40] Shodno tome, niža pH vrijednost od optimalne uzrokuje nedostatka kalcija i magnezija, toksičnost mangana i/ili aluminija, usporen rast biljaka, smanjena raspoloživost fosfora te nekrozu plodova i lišća, dok viša pH vrijednost od optimalne uzrokuje probleme u dostupnosti mikroelemenata (poput željeza, mangana, bakra, cinka i bora) i fosfora te dovodi do ubrzane razgradnje organske tvari tla, što posljedično dovodi do pada u udjelu humusa u tlu. [44]

Jedan od postupaka s kojima je moguće povećati plodnost kiselih tla, naziva se kalcizacija. U procesu kalcizacije tla većinom je korišten CaCO_3 radi ekonomske isplativosti i utjecaja na rast biljaka. Tla čije pH vrijednosti izmjenjive kiselosti prelaze 5,5 ne preporučuje se kalcizirati, dok u slučaju pH vrijednosti izmjenjive kiselosti ispod 4,5, proces kalcizacije je neophodan. U slučaju da se pH vrijednost izmjenjive kiselosti nalazi u rasponu od 4,5-5,5, tada je potreba za kalcizacijom umjerena. [41] Dva su velika uzroka zakiseljavanja tla, a to su: antropogeno i pedogenetsko-klimatsko zakiseljavanje. Imajući u vidu da je područje zapadne Slavonije u velikom udjelu oranica, intenzivna gnojidba mineralnim i organskim hranjivima nameće se kao

glavni uzrok zakiseljavanja. U procesu unošenja mineralnog gnojiva u tlo, s njim se unose i osjetne količine kiselih minerala, dok se u procesu unošenja organskog gnojiva stvaraju karbonatni, sulfatni i nitratni anioni. Rast biljaka je usporen ili u potpunosti zaustavljen kod kiselih tla i to izravnim toksičnim djelovanjem na sami korijen biljke ili neizravnim smanjenjem dostupnosti hranjivih tvari biljci. [45]

Kationski izmjenjivački kapacitet je parametar koji služi za dobivanje informacije o cjelokupnom potencijalu određenog tla za adsorpciju kationa. Također, mjera je kojom se izražava sposobnost tla da spriječi ispiranja hranjivih tvari, odnosno sposobnost tla da zadrži katione u obliku raspoloživom za usvajanje. Razmjernan je količini koloidne frakcije u tlu (sadržaju gline i humusa), a nizak pH dovodi do pada sorpcijskih svojstava spomenute frakcije čime tla postaju lakša i imaju manje vrijednosti KIK-a, dok teža tla imaju veće vrijednosti KIK-a. Teža tla bolje zadržavaju katione u zoni korijenja te podnose veće doze gnojiva i omogućuju produženo djelovanje. Isto kao i hidrolitička kiselost (zbrog vrijednosti hidrolitičke kiselosti tla i udjela alkalnih kationa u tlu dobiva se vrijednost KIK-a), KIK je korišten u svrhu procjene potrebe tla za kalcizacijom. [16]

Srednja vrijednost KIK-a analiziranih uzoraka tla iznosi 154,27 cmol/kg, gdje je najniža vrijednost KIK-a zapažena kod uzorka J (89,83 cmol/kg), a najviša vrijednost KIK-a kod uzorka Ku (301,21 cmol/kg). Sukladno dobivenim rezultatima, uzorak J pripada lakšim tlima koja slabije zadržavaju katione u zonama korijenja i tako podnose manje količine gnojiva, dok uzorak Ku pripada težim tlima koja bolje zadržavaju katione u zonama korijenja te imaju sposobnost prihvaćanja veće količine gnojiva i omogućuju produženo djelovanje.

Parametar povezan s vrijednosti KIK-a je količina izmjenjivih kationa (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) na sorpcijskom kompleksu tla. Određivanje je izvršeno ekstrakcijom pomoću $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ uz trostruko centrifugiranje uzoraka tla, nakon čega je mjerenje izvršeno pomoću atomskog apsorpcijskog spektrofotometra na valnim duljinama kako slijede: Na^+ (589,0 nm), K^+ (404,4 nm), Ca^{2+} (422,7 nm) i Mg^{2+} (202,6 nm). Rezultati analize metala (izmjenjivih kationa na sorpcijskom kompleksu tla) prikazani su u tablici 8.

Tablica 8. Rezultati analize metala (Mg, K, Na, Ca) u tlu

Oznaka uzorka tla	Mg (mg/kg)	K (mg/kg)	Na (mg/kg)	Ca (mg/kg)
Š	4508	2867	234	389
J	4011	3151	309	257
O	4470	2408	285	204
Kt	3524	4495	315	230
Ku	1776	2430	375	27730

* Mg - magnezij; K - kalij; Na - natrij; Ca - kalcij

Srednja vrijednost Mg^{2+} kod analiziranih uzoraka tla iznosila je 3658 mg/kg, gdje je najniža vrijednost Mg^{2+} zapažena kod uzorka Ku (1776 mg/kg), a najviša vrijednost Mg^{2+} kod uzorka Š (4508 mg/kg). Srednja vrijednost K^+ kod analiziranih uzoraka tla iznosila je 3070 mg/kg, gdje je najniža vrijednost K^+ zapažena kod uzorka O (2408 mg/kg), a najviša vrijednost K^+ kod uzorka Kt (4495 mg/kg). Srednja vrijednost Na^+ kod analiziranih uzoraka tla iznosila je 304 mg/kg, gdje je najniža vrijednost Na^+ zapažena kod uzorka Š (234 mg/kg), a najviša vrijednost Na^+ kod uzorka Ku (375 mg/kg). Srednja vrijednost Ca^{2+} kod analiziranih uzoraka tla iznosila je 5762 mg/kg, gdje je najniža vrijednost Ca^{2+} zapažena kod uzorka O (204 mg/kg), a najviša vrijednost Ca^{2+} kod uzorka Ku (27730 mg/kg).

Povezano na parametar KIK-a, optimalne vrijednosti metala iznose: 65-85 % Ca^{2+} , 5-15 % Mg^{2+} te 2,0-3,5 % K^+ . Također, porastom vrijednosti pH povećava se participacija alkalnih iona te se smanjuje količina kiselih kationa vezanih za adsorpcijski kompleks tla. [16]

4.3. Organska tvar tla

Tablica 9. Rezultati analize udjela ukupnog organskog ugljika u tlu i udjela ugljika u ekstraktu humusnih kiselina

		Sastav humusa											
		Ukupni OC		C ukupno			C huminske				C fulvo	C u ostatku	Omjer
												tla	
Oznaka	mg OC	% C	mg OC	% na bazi	% C	mg OC	% na bazi	% na bazi	% C	% C	% C	% C	A₄₆₅:A₆₆₅
uzorka tla				tla			tla	C u tlu					
Š	12,63	2,67	3,78	1,52	0,42	1,31	1,12	26,39	0,14	0,27	2,25	8,18	
J	8,10	1,78	1,82	0,73	0,20	1,04	0,85	31,24	0,11	0,09	1,58	5,44	
O	9,52	2,01	2,05	0,82	0,23	1,82	1,51	48,03	0,20	0,03	1,78	6,75	
Kt	13,17	2,95	2,93	1,16	0,32	1,18	0,94	21,09	0,13	0,19	2,63	7,18	
Ku	28,44	62,37	3,34	6,61	0,37	1,48	1,35	6,26	0,16	0,20	62,00	7,52	

* OC - organski ugljik; C - ugljik; C huminske - udio ugljika u huminskim kiselinama; C fulvo - udio ugljika u fulvinskim kiselinama

Određivanje sadržaja humusa u analiziranim uzorcima tla provedeno je mokrim spaljivanjem organske tvari tla uporabom 0,33 M $K_2Cr_2O_7$ i koncentrirane H_2SO_4 , odnosno bikromatnom metodom. Određivanje sastava humusa provedeno je po metodi Kononove i Bjelčikove upotrebom 0,1 M $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$ i 0,1 M NaOH, gdje je nastavno na spomenutu analizu izvršeno određivanje: ukupnog ugljika, ugljika u huminskim kiselinama i fulvinskim kiselinama te prirode građe huminskih kiselina, a rezultati spomenutih analiza prikazani su u tablici 9.

Tlo kao sustav koji se sastoji od više faza, sačinjen je od organske faze i anorganske, odnosno mineralne faze. Organska tvar tla je ona faza tla koja je sačinjena od ostataka organizama čijom razgradnjom dolazi do povećanja sadržaja ugljika u tlu, koji dalje kruženjem u prirodi predstavlja osnovnu komponentu za tvorbu novih organskih spojeva u tlu. Između ostalog, organska tvar tla stanište je velikom broju organizama kojima je ujedno i izvor hranjivih tvari te uvelike utječe na razna fizikalna, kemijska i biološka svojstva polifaznog sustava čiji je sastavni dio. Organska tvar, odnosno humus, radi svoje kompleksnosti u strukturi ne može poslužiti kao izvor energije kod velikog broja mikroorganizama radi čega se duže zadržava u tlu. S druge strane, proteini, aminokiseline, škrob i šećer kao nehumusne, ali aktivne komponente organske tvari tla su vrlo lako razgradive, čime predstavljaju glavni izvor energije kod velikog broja organizama u tlu. [46] Temeljem klasifikacije po Gračaninu, tla s udjelom humusa manjim od 1 % klasificirana su kao vrlo slabo humozna tla, s udjelom humusa u tlu u rasponu od 1-3 % kao slabo humozna tla, u rasponu od 3-5 % dobro humozna tla, u rasponu od 5-10 % jako humozna tla te s udjelom većim od 10 % vrlo jako humozna tla.

Huminske kiseline, fulvinske kiseline i humini pripadaju specifičnim humusnim tvarima koje tvore 80-95 % udjela cjelokupne količine humusnih tvari u tlu, a koje nastaju u procesu humifikacije. Huminske kiseline čine središnju grupu humusnih tvari koje se zadržavaju u gornjem dijelu tla u obliku gela te koje imaju veliki utjecaj na dinamiku plodnosti i svojstva tla kao što su: sorbiranje i zadržavanje vode, sadržavanje antibiotika i stimulatora rasta, rezerva biogenih elemenata. Fulvinske kiseline su oksidacijski (nus)produkti razgradnje huminskih kiselina koji tvore kompleksne spojeve, od kojih su najvažniji oni s metalima kao što su aluminij i željezo koji ubrzavaju njihovu migraciju i pojačavaju proces trošenja u tlu. Humini su specifične humusne tvari koje su inertne prema procesima u tlu i svojstvima važnim za tlo. [12]

Temeljem klasifikacije po Gračaninu, uzorci Š (2,67 % C), J (1,78 % C), O (2,01 % C) te Kt (2,95 % C) klasificiraju se slabo humozna tla, dok se uzorak Ku (62,37 % C) klasificira kao jako humozno tlo. U istraživanju provedenom na pseudoglejnim tlima Slavonije i Baranje, sadržaj humusa kod analizirana uzoraka tla s oraničnog područja iznosio je 1,85 % C, dok je ta vrijednost u podoraničnom području iznosila 1,17 % C, čime su analizirana tla klasificirana kao slabo do umjereno humozna. [43] Također, u istraživanju provedenom na uzorcima tla s područja sjeveroistočne Hrvatske dobivene su vrijednosti sadržaja humusa u rasponu od 1,174-1,774 % C, čime su analizirana tla klasificirana kao slabo humozna tla. [41] Bensa i suradnici [47] su proveli istraživanje na područjima u blizini Bjelovara i Zagreba te dobili vrijednosti sadržaja humusa u rasponu od 3,10-3,52 % C kod šumskih tla, čime su takva tla klasificirana kao dosta humozna tla, dok su vrijednosti sadržaja humusa analiziranih uzoraka tla bile u rasponu od 2,52-3,08 % C kod oraničnih tla, čime su klasificirana kao slabo do dosta humoznim tlima ovisno o uzorcima. Bitno je napomenuti kako su Bensa i suradnici usporedili rezultate s onima iz Istočne Hrvatske te došli do zaključka kako je spomenuto područje najsiromašnije organskom tvari u tlu, a kao glavni razlog se nameće intenzivna i učestala obrada tla koja dovodi do zbijanja površinskog sloja tla i posljedično smanjuje količinu organske tvari u tlu.

Analizom postotka ugljika (% C) u huminskim kiselinama kod analiziranih uzoraka tla, vrijednosti su se kretale u rasponu od 0,11-0,20 %, gdje je najnižu vrijednost postotka ugljika u huminskim kiselinama imao uzorak J, a najvišu vrijednost postotka ugljika u huminskim kiselinama imao uzorak O. Analizom postotka ugljika u fulvinskim kiselinama kod analiziranih uzoraka tla, vrijednosti su se kretale u rasponu od 0,03-0,27 %, gdje je najnižu vrijednost postotka ugljika u fulvinskim kiselinama imao uzorak O, a najvišu vrijednost postotka ugljika u fulvinskim kiselinama imao uzorak Š. Na temelju prikazanih rezultata, vidljivo je kako je udio fulvinskih kiselina veće od udjela huminskih kiselina kod analiziranih uzoraka tla.

Analizom prirode građe huminskih kiselina, odnosno omjera apsorbancija ($A_{465}:A_{665}$), vrijednosti su se kretale u rasponu od 5,44-8,18, što ukazuje na prevladavanje cikličkih spojeva u građi huminskih kiselina. Bensa i suradnici [47] u svome su istraživanju također uvidjeli kako je u analiziranim uzorcima tla udio fulvinskih kiselina prevladavao u odnosu na udio huminskih kiselina, što je popraćeno i analizom građe huminskih kiselina pa su se tako vrijednosti omjera apsorbancija ($A_{465}:A_{665}$) za šumska tla kretale u rasponu od 7,23-7,49, dok se taj raspon kod oraničnih tla kretao u vrijednostima od 6,23-6,33.

Određivanje udjela dušika, ugljika i vodika u tlu temeljeno je na spaljivanju uzorka tla u oksidirajućoj atmosferi unutar vertikalne peći uslijed čega dolazi do prelaska elementarnog dušika, ugljika i vodika u N₂, NO_x, CO₂ i H₂O te je na temelju dobivenih spojeva određen udio spomenutih elemenata u tlu. Analiza je provedena u CHN analizatoru, a rezultati se nalaze u tablici 11.

Tablica 10. Rezultati analize udjela dušika, ugljika i vodika u tlu

Oznaka uzorka tla	Udio N, C i H (%)		
	N	C	H
Š	0,22 (± 0,01)	2,12 (± 0,01)	0,59 (± 0,00)
J	0,13 (± 0,00)	0,95 (± 0,02)	0,37 (± 0,00)
O	0,18 (± 0,00)	1,28 (± 0,00)	0,46 (± 0,01)
Kt	0,22 (± 0,01)	1,73 (± 0,04)	0,49 (± 0,01)
Ku	1,21 (± 0,03)	42,84 (± 0,40)	5,34 (± 0,10)

* N - dušik; C - ugljik; H - vodik

Vrijednosti udjela dušika u analiziranim uzorcima tla kretale su se u rasponu od 0,13-1,21 %, gdje je najnižu vrijednost udjela dušika imao uzorak J, a najvišu vrijednost uzorak Ku. Vrijednosti udjela ugljika u analiziranim uzorcima tla kretale su se u rasponu od 0,95-42,84 %, gdje je najnižu vrijednost udjela ugljika imao uzorak J, a najvišu vrijednost uzorak Ku. Vrijednosti udjela vodika u analiziranim uzorcima tla kretale su se u rasponu od 0,37-5,34 %, gdje je najnižu vrijednost udjela ugljika imao uzorak J, a najvišu vrijednost uzorak Ku. Humusne kiseline se najvećim udjelom sastoje od ugljika (50-62 %) te nešto manjeg udjela vodika (2,8-6,0 %) i dušika (2-6 %). [12] Najveće vrijednosti udjela ugljika, vodika i dušika kod uzorka Ku potvrđuju kako se radi o jako humoznom tlu, dok niže vrijednosti udjela spomenutih elemenata kod ostalih uzoraka tla potvrđuju kako se radi o slabo humoznim tlima.

4.4. Kinetika sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu

Općenito, sorpcijsko-desorpcijski procesi iznimno su bitni za tlo te imaju veliki utjecaj na međudjelovanje između pesticida i vode te pokretne i nepokretne faze tla. Tijekom procesa ubrzava se sama razgradnja pesticida pa se shodno tome utječe i na njegovu koncentraciju i postojanost u tlu. Udjeli organske tvari, gline i vode u tlu, pH vrijednost tla, temperatura tla te struktura i karakteristike pesticida čimbenici su koji utječu na sorpcijsko-desorpcijske procese u tlu. Od karakteristika pesticida najbitnije su molekulska masa, naboj i veličina molekule,

zatim hidrofobnost, razmještaj, vodikove veze te međuovisnost fragmenata molekule i usmjerenost u prostoru. [39] Razni su kemijski mehanizmi međudjelovanja koji se javljaju u sorpcijsko-desorpcijskim procesima, kao što su: izmjene iona, izmjene liganda, ion-dipolno međudjelovanje, van der Waalove te vodikove veze i prijenos naboja. Brzina cijelog procesa i način samog vezivanja daju čitav spektar informacija o promjenama i prijenosu molekule pesticida te njegovoj bioraspoloživosti u vodenoj fazi tla. [48-49]

Sam proces sorpcije pesticida u tlu za uspostavljanje ravnoteže može zahtijevati i do nekoliko godina tijekom kojih se povećava s vremenom. Vrijeme koje je potrebno da se ravnoteža uspostavi prvenstveno ovisi o koncentraciji pesticida, na način da veća koncentracija pesticida doprinosi bržem uspostavljanju ravnotežnog stanja. Isto tako, vrsta sorbensa ima veliki utjecaj na uspostavljanje takve prividne ravnoteže. [27] S druge strane, o procesu desorpcije ovisi bioraspoloživost pesticida, pošto se tijekom desorpcije prethodno sorbiran pesticid odvaja od krute faze tla i prelazi u otopljeni oblik. [32] Iz navedenih razloga, praćenje kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa može uvelike pomoći u razumijevanju samog kretanja pesticida u tlu, kao i u procjeni njegove bioraspoloživosti u tlu i prirodi.

4.4.1. Kinetika procesa sorpcije acetamiprida u tlu

U svrhu opisivanja kinetike sorpcije acetamiprida u tlu, korištena su tri modela: Lagergrenov model pseudo-prvog reda, bifazni model kinetike prvog reda te Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije. Korelacija vrijednosti dobivenih eksperimentom te vrijednosti dobivenih prema modelima utvrđena je uporabom triju statističkih parametara: koeficijenta determinacije (R^2), koeficijenta varijacije korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (SRMSE) i pogreške hi-kvadrat testa (χ^2 test). Dobiveni rezultati parametara sorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla prema modelima s pripadajućim, prethodno spomenutim statističkim parametrima prikazani su u tablici 11.

Tablica 11. Rezultati parametara sorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla prema modelima

Parametar	Š	J	O	Kt	Ku
Lagergrenov model pseudo-prvog reda					
q_{eq}^{SOR} / (mg/kg)	82,42 (± 1,26)	68,72 (± 0,88)	67,91 (± 0,49)	67,68 (± 0,56)	364,34 (± 5,87)
k_1 / (1/h)	2,1883 (± 0,3542)	2,8936 (± 0,6084)	3,0254 (± 0,3914)	1,4488 (± 0,0893)	1,8699 (± 0,2700)
R^2	0,9988	0,9991	0,9997	0,9996	0,9986
χ^2	2,98	2,50	1,41	1,62	3,15
SRMSE	0,037	0,031	0,018	0,020	0,042
Bifazni model kinetike prvog reda					
q_1^{SOR} / (mg/kg)	73,28 (± 1,48)	65,03 (± 0,49)	66,60 (± 0,33)	65,49 (± 0,53)	342,48 (± 1,50)
q_2^{SOR} / (mg/kg)	11,87 (± 1,41)	6,69 (± 0,53)	5,88 (± 4,38)	4,26 (± 0,62)	45,99 (± 2,05)
k_1 / (1/h)	4,0097 (± 0,9144)	5,1302 (± 1,5513)	3,4900 (± 0,2405)	1,5734 (± 0,0445)	2,2958 (± 0,0546)
k_2 / (1/h)	0,1280 (± 0,0275)	0,0447 (± 0,0106)	0,0092 (± 0,0111)	0,0347 (± 0,0160)	0,0308 (± 0,0043)
R^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
χ^2	0,55	0,45	0,43	0,51	0,30
SRMSE	0,006	0,005	0,005	0,006	0,003
Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije					
I / (mg/kg)	51,80 (± 14,39)	44,36 (± 12,28)	44,69 (± 12,37)	40,96 (± 11,61)	223,06 (± 62,07)
k_{id} / (mg/(kg h ^{1/2}))	5,0609 (± 2,9523)	4,0425 (± 2,5193)	3,7848 (± 2,5380)	4,2733 (± 2,3820)	23,4066 (± 12,7369)
R^2	0,9145	0,9118	0,9084	0,9145	0,9176
χ^2	24,95	25,33	25,79	25,00	24,51
SRMSE	0,313	0,318	0,324	0,314	0,307

Dobivene vrijednosti R^2 kod procesa sorpcije acetamiprida u tlu pokazuju najveće vrijednosti kod bifaznog modela kinetike prvog reda gdje vrijednosti spomenutog parametra iznose 1,0000, za razliku od Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda gdje su vrijednosti u rasponu od 0,9986-0,9997 te Weber-Morrisovog modela unutar-čestične difuzije gdje su vrijednosti u rasponu od 0,9084-0,9176, čime ukazuju da je bifazni model kinetike prvog reda najprikladniji za opis kinetike procesa sorpcije acetamiprida u analiziranim uzorcima tla. Iako R^2 parametar nije vjerodostojan kao ostali korišteni statistički parametri, vrijednosti parametara SRMSE i pogreške χ^2 testa dokazuju da je bifazni model uistinu najprikladniji model za opis kinetike procesa sorpcije acetamiprida u tlu. Vrijednosti pogreške χ^2 testa kod bifaznog modela kinetike prvog reda nalaze se u rasponu od 0,30-0,55 uz vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,003-0,006, dok se kod Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda vrijednosti pogreške χ^2 testa nalaze se u rasponu od 1,41-3,15 uz vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,018-0,042, a kod Weber-Morrisovog modela unutar-čestične difuzije se vrijednosti pogreške χ^2 testa nalaze u rasponu od 24,51-25,79 uz vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,307-0,324.

Kod bifaznog modela kinetike prvog reda za proces sorpcije, vrijednosti q_1^{SOR} i q_2^{SOR} predstavljaju količinu acetamiprida sorbiranog u tlu u određenom vremenu, dok k_1 i k_2 predstavljaju konstante brzine kemijske reakcije prvog reda. Vrijednosti q_1^{SOR} nalaze se u rasponu od 65,03-342,48 mg/kg, a vrijednosti q_2^{SOR} u rasponu od 4,26-45,99 mg/kg, dok se vrijednosti k_1 nalaze u rasponu od 1,5734-5,1302 1/h, a vrijednosti k_2 u rasponu od 0,0092-0,1280 1/h. Vrijednosti q_1^{SOR} i q_2^{SOR} najveće su kod uzorka Ku koje je jako humozno tlo kupljeno u trgovini kod kojeg je visoki udio organske tvari tla doprinio velikoj sorpciji acetamiprida, dok su slične, ali manje vrijednosti q_1^{SOR} i q_2^{SOR} zamijećene kod ostalih uzoraka tla kod kojih se radi o slabo humoznim tlima. Vrijednosti k_1 i k_2 najveće su kod uzorka J.

4.4.2. Kinetika procesa desorpcije acetamiprida u tlu

Za opisivanje kinetike desorpcije acetamiprida u tlu, korišteni su identični modeli kao i kod opisivanja kinetike sorpcije acetamiprida u tlu te je na identičan način provedena korelacija eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih prema modelima uz već spomenute statističke parametre. Dobiveni rezultati parametara desorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla prema modelima s pripadajućim statističkim parametrima prikazani su u tablici 12.

Tablica 12. Rezultati parametara desorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla prema modelima

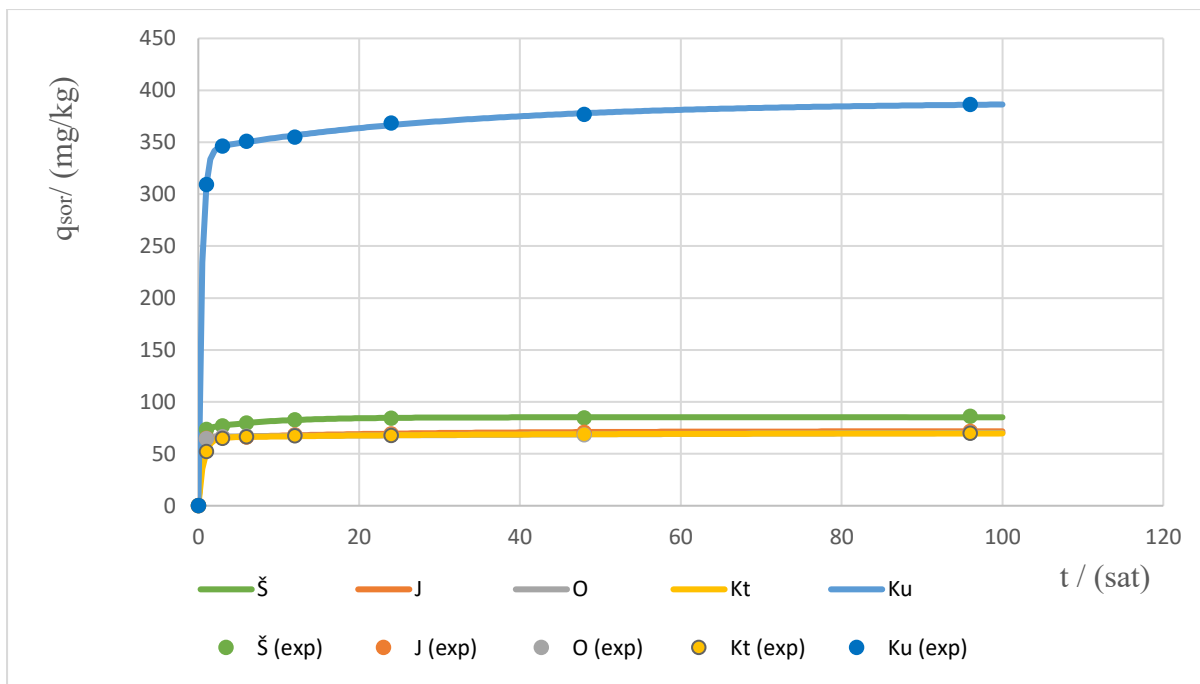
Parametar	Š	J	O	Kt	Ku
Lagergrenov model pseudo-prvog reda					
q_{eq}^{des} / (mg/kg)	72,28 (± 1,06)	61,04 (± 0,92)	60,71 (± 0,79)	60,55 (± 1,09)	297,28 (± 5,97)
q_{eq}^{sor} / (mg/kg)	84,20 (± 0,76)	69,91 (± 0,84)	69,29 (± 0,60)	68,03 (± 0,63)	376,76 (± 5,95)
k_1 / (1/h)	0,0531 (± 0,0150)	0,0746 (± 0,0272)	0,0584 (± 0,0174)	0,0413 (± 0,0174)	0,0879 (± 0,0242)
R^2	0,9999	0,9998	0,9999	0,9999	0,9996
χ^2	0,99	1,23	0,93	1,03	1,66
SRMSE	0,012	0,014	0,011	0,012	0,019
Bifazni model kinetike prvog reda					
q_{eq}^{des} / (mg/kg)	70,91 (± 0,14)	60,37 (± 0,08)	58,98 (± 1,07)	59,24 (± 0,21)	281,00 (± 2,06)
q_1^{des} / (mg/kg)	4,82 (± 0,23)	3,76 (± 0,10)	3,83 (± 0,69)	3,04 (± 0,11)	37,37 (± 2,89)
q_2^{des} / (mg/kg)	10,32 (± 0,16)	7,66 (± 0,08)	7,50 (± 0,77)	7,43 (± 0,19)	56,90 (± 1,42)
k_1 / (1/h)	0,3400 (± 0,0358)	2,4507 (± 0,2782)	0,4202 (± 0,1490)	1,6800 (± 0,1746)	0,2574 (± 0,0436)
k_2 / (1/h)	0,0266 (± 0,0013)	0,0413 (± 0,0014)	0,0204 (± 0,0077)	0,0204 (± 0,0014)	0,0208 (± 0,0024)
R^2	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000	1,0000
χ^2	0,38	0,06	0,30	0,07	0,08
SRMSE	0,000	0,001	0,003	0,001	0,001
Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije					
I / (mg/kg)	82,24 (± 0,62)	69,48 (± 0,74)	69,22 (± 0,49)	68,33 (± 0,39)	370,86 (± 5,91)
k_{id} / (mg/(kg h ^{1/2}))	1,4197 (± 0,1280)	1,0680 (± 0,1514)	1,0313 (± 0,1013)	0,8793 (± 0,0802)	9,5783 (± 1,2127)
R^2	0,9999	0,9997	0,9999	0,9999	0,9993
χ^2	0,97	1,39	0,93	0,74	2,17
SRMSE	0,012	0,017	0,012	0,009	0,027

Kod opisa kinetike procesa desorpcije acetamiprida u tlu, dobivene vrijednosti statističkih parametara ukazuju da je bifazni model kinetike prvog reda najprikladniji model za opis kinetike procesa desorpcije acetamiprida u analiziranim uzorcima tla kao i kod opisa kinetike procesa sorpcije. Kod bifaznog modela kinetike prvog reda, vrijednosti parametra R^2 iznose 1,0000, dok su vrijednosti pogreške χ^2 testa u rasponu od 0,06-0,38, a vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,000-0,003. Kod Lagergrenovog modela pseudo-prvog reda, vrijednosti parametra R^2 su u rasponu od 0,9996-0,9999, dok su vrijednosti pogreške χ^2 testa u rasponu od 0,93-1,66, a vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,011-0,019. Kod Weber-Morrisovog modela unutar-čestične difuzije, vrijednosti parametra R^2 su u rasponu od 0,9993-0,9999, dok su vrijednosti pogreške χ^2 testa u rasponu od 0,74-2,17, a vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,009-0,027.

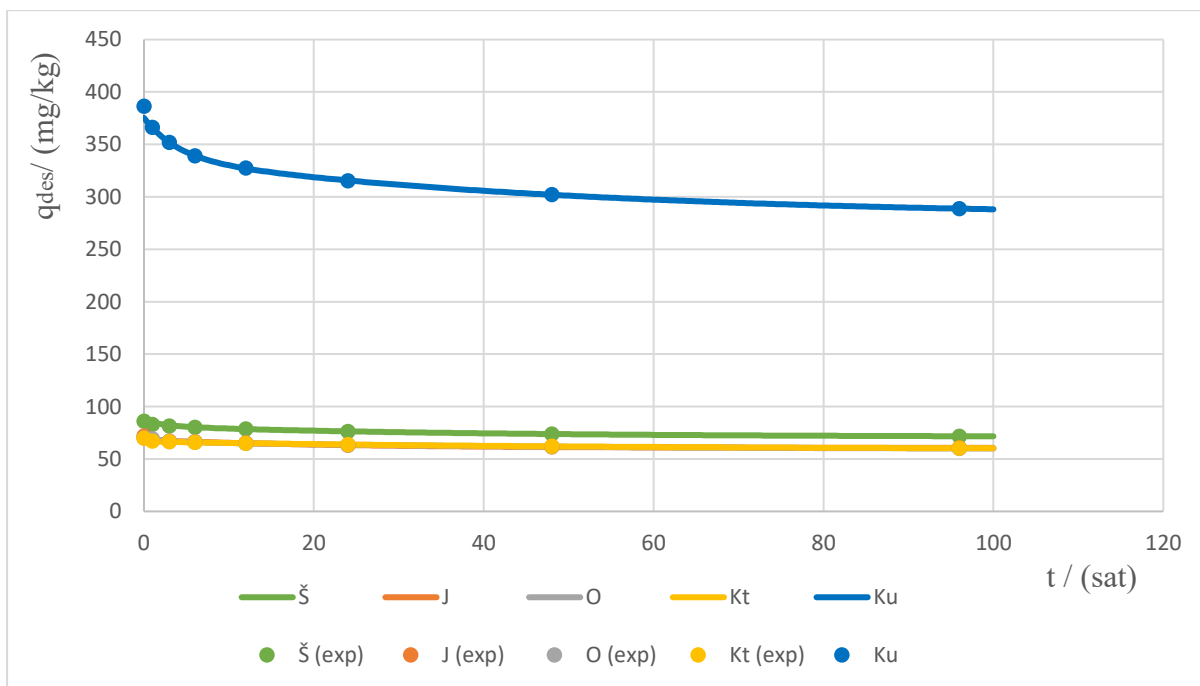
Kod bifaznog modela kinetike prvog reda za proces desorpcije, vrijednost q_{eq}^{des} predstavlja količinu acetamiprida sorbiranog u ranotežnom stanju desorpcije, a vrijednosti q_1^{des} i q_2^{des} količine acetamiprida na površini tla u određenom vremenu, dok k_1 i k_2 predstavljaju konstante brzine kemijske reakcije prvog reda. Vrijednosti q_{eq}^{des} nalaze se u rasponu od 58,98-281,00 mg/kg, vrijednosti q_1^{des} u rasponu od 3,04-37,37 mg/kg, a vrijednosti q_2^{des} u rasponu od 7,43-56,90 mg/kg, dok se vrijednosti k_1 nalaze u rasponu od 0,2574-2,4507 1/h, a vrijednosti k_2 u rasponu od 0,0204-0,0413 1/h. Vrijednosti q_{eq}^{des} , q_1^{des} i q_2^{des} najveće su kod uzorka Ku kod kojega je prethodno sorbirana najveća količina acetamiprida pa je tako i proces desorpcije bio znatno izraženiji u odnosu na ostale uzorke tla kod kojih su zamijećene slične vrijednosti q_{eq}^{des} , q_1^{des} i q_2^{des} . Vrijednosti k_1 i k_2 najveće su kod uzorka J kao i kod procesa sorpcije.

Kod svih analiziranih uzoraka tla, velika većina sorbirane količine acetamiprida je kasnije desorbirana, odnosno velika većina molekula acetamiprida koje su bile vezane za čestice tla su kasnije otpuštene u vodenu fazu čime je uvelike povećana bioraspoloživost acetamiprida u tlu i prirodi.

Prethodno prikazani rezultati analize kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa na analiziranim uzorcima tla prikazani su u obliku grafičkih prikaza kao ovisnost mase acetamiprida sorbiranog po jedinici mase tla u odnosu na vrijeme trajanja procesa sorpcije prema bifaznom modelu kinetike prvog reda (slika 7.) te kao ovisnost mase acetamiprida desorbiranog po jedinici mase tla u odnosu na vrijeme trajanja procesa desorpcije prema bifaznom modelu kinetike prvog reda (slika 8.). Na grafičkim prikazima, točke predstavljaju vrijednosti dobivene eksperimentom, a pune linije predstavljaju slaganje podataka s bifaznim modelom kinetike prvog reda.



Slika 7. Grafički prikaz sorpcije acetamiprida u analizranim uzorcima tla prema bifaznom modelu kinetike prvog reda



Slika 8. Grafički prikaz desorpcije acetamiprida u analizranim uzorcima tla prema bifaznom modelu kinetike prvog reda

Prema grafičkom prikazu kinetike sorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla (slika 7.), moguće je uvidjeti kako je proces sorpcije protekao u dvije faze. Prva faza sorpcije odvila se vrlo brzo, tijekom koje je u periodu od jednog sata sorbirana najveća količina acetamiprida kod svih uzoraka tla, pogotovo kod uzorka Ku. Nakon prvotne faze brze sorpcije, uslijedila je faza spore sorpcije tijekom koje je vrlo mala količina acetamiprida sorbirana na uzorcima tla kroz duži vremenski period, što je vidljivo na temelju velike razlike u vrijednostima q_1^{sor} i q_2^{sor} te k_1 i k_2 (tablica 11.).

Prema grafičkom prikazu kinetike desorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla (slika 8.), proces desorpcije protekao je na isti način kao i proces sorpcije, odnosno u vrlo kratkom periodu je desorbirana velika količina acetamiprida, pogotovo kod uzorka Ku. Nakon prvotne brze faze desorpcije, nastupila je faza spore desorpcije tijekom koje je desorbirana mala količina acetamiprida s površine tla kroz duži vremenski period, što je vidljivo na temelju velike razlike u vrijednostima q_{eq}^{des} i q_1^{des} te q_2^{des} , odnosno k_1 i k_2 (tablica 12.).

Analizirani sorpcijsko-desorpcijski procesi ovisni su o vremenu, pošto su se i procesi sorpcije i procesi desorpcije acetamiprida u analiziranim uzorcima tla odvijali vrlo brzo u samome početku te su nakon jednog sata usporili i istom brzinom završili.

Provedeno je istraživanje na području subsaharske Afrike čiji je cilj bio predvidjeti postojanost i sorpcijsko-desorpcijsko ponašanje neonikotinoidnih pesticida u tropskim tlima. Korištena su tri kinetička modela, među kojima je bio i bifazni model kinetike prvog reda, no model koje je odabran kao najprikladniji bio je model pseudo-prvog reda čija je vrijednost R^2 bila u rasponu od 0.92–0.96. Uočena je brza sorpcija odabranih pesticida na samome početku što je bio rezultat brzog zauzimanja slobodnih mjesta na površini tla, nakon čega je uslijedila spora migracija i difuzija u organsku tvar tla te mineralne matrice. Isto tako, uočeno je kako je proces sorpcije uvelike ovisio o koncentraciji pesticida, gdje je niža koncentracija pesticida doprinijela bržoj sorpciji. Također, proces desorpcije je bio brz te je uočena retencija sorbiranih analita koja je u slučaju acetamiprida iznosila 39 %. Opseg interakcija vezanja pesticida za tlo imao je ključnu ulogu u retenciji analita. Iako je proces desorpcije bio brz i reverzibilan, pretpostavljeno je kako bi duži kontakt s tlom doveo do daljnjih interakcija i posljedično do nepovratnosti desorpcije radi stvaranja kovalentnih veza ili nepovratnog zarobljavanja pesticida u matricama tla. Na samom kraju, utvrđeno je kako se analizirani pesticidi slabo sorbiraju u tlu radi organskog ugljika u tlu te kako njihovo vezanje za tlo uslijed zadržavanja u tlu možda ne bude potpuno reverzibilno. Isto tako, istraživanje sugerira kako niski sorpcijski

koeficijenti analiziranih neonikotinoida uz slabu sorpciju pri višim koncentracijama mogu dovesti do njihove veće pokretljivosti i ispiranja u tlu i tako ugroziti ekološku sigurnost uporabe takvih pesticida. [50]

Slično istraživanje provedeno je i s pesticidom karbendazimom na mineralnim tlima gdje je za kinetiku sorpcijsko-desorpcijskih procesa najprikladniji bio bifazni model kinetike prvog reda čija je vrijednost R^2 bila u rasponu od 0.727-0.994 naspram modela pseudo-drugog reda čija je vrijednost R^2 bila u rasponu od 0.636-0.988. Kod procesa sorpcije karbendazima u tlu, tla su sorbirala 52-89 % pesticida u vrlo kratkom vremenu (1 sat), nakon čega je uslijedila spora sorpcija te je iz toga razloga najprikladniji model bio upravo bifazni model kinetike prvog reda. Također, kod ilovastog tla je prva faza bila najbrža, dok je druga faza bila najsporija u odnosu na ostale uzorke tla. Kod procesa desorpcije karbendazima u pjeskovitom tlu, desorpcija je isprva bila vrlo brza, nakon čega je brzo usporila i time je započela faza spore desorpcije te je iz tog razloga proces desorpcije najbolje opisan bifaznim modelom kinetike prvog reda. Uzorak lesnog tla imao je vrlo brzu prvu fazu desorpcije, dok se faza spore desorpcije nije praktički ni dogodila. Takav slučaj izostanka faze spore desorpcije kod lesnog i ilovastog tla podupiru i poklapanja vrijednosti k_1 i k_2 te q_1^{des} i q_2^{des} . Isto tako, proces sorpcije u pjeskovitom, ilovastom i lesnom tlu te proces desorpcije u pjeskovitom tlu su bili ovisni o vremenu, odnosno procesi su se odvijali vrlo brzo u samom početku te su nakon otprilike jednog sata usporili i takvom brzinom završili, dok se proces desorpcije u lesnom i ilovastom odvio brzo te završio u periodu od jednoga sata. [30]

4.5. Statistička analiza kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu

U svrhu testiranja odnosa fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu, korišten je neparametrijski test Kendall-Tau, gdje porast vrijednosti varijable označava pozitivnu korelaciju između analiziranih parametara, dok smanjenje vrijednosti varijable označava negativnu korelaciju između analiziranih parametara. Rezultati Kendall-Tau korelacijskih koeficijenata analiziranih uzoraka tla prikazani su u tablici 13.

Tablica 13. Rezultati Kendall-Tau korelacijskih koeficijenata analiziranih uzoraka tla

	mg OC uk	mg OC hum	mg OC hum k	mg OC fulv k	Omjer	% Pijesak	% Prah	% Glina	Kis u H ₂ O	Kis u CaCl ₂	HK	KIK	k ₁ sor	k ₂ sor	k ₁ des	k ₂ des
mg OC uk	1,00															
mg OC hum	0,60	1,00														
mg OC hum k	0,20	0,20	1,00													
mg OC fulv k	0,40	0,80	0,00	1,00												
Omjer	0,60	1,00	0,20	0,80	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	-1,00	1,00									
% Glina	-0,20	-0,20	-0,20	-0,40	-0,20	-1,00	1,00	1,00								
Kis u H ₂ O	-0,11	0,32	0,32	0,11	0,32	-0,11	0,11	0,11	1,00							
Kis u CaCl ₂	0,40	0,00	0,00	0,20	0,00	0,00	0,00	0,00	-0,74	1,00						
HK	0,60	0,60	0,20	0,80	0,60	0,60	-0,60	-0,60	-0,11	0,40	1,00					
KIK	0,80	0,80	0,40	0,60	0,80	0,40	-0,40	-0,40	0,11	0,20	0,80	1,00				
k ₁ sor	-0,60	-0,20	-0,20	0,00	-0,20	0,20	-0,20	-0,20	0,11	-0,40	-0,20	-0,40	1,00			
k ₂ sor	-0,20	0,20	-0,60	0,40	0,20	0,20	-0,20	-0,20	0,11	-0,40	0,20	0,00	0,20	1,00		
k ₁ des	-0,60	-0,60	-0,60	-0,40	-0,60	-0,60	0,60	0,60	-0,32	0,00	-0,60	-0,80	0,20	0,20	1,00	
k ₂ des	-0,32	0,11	-0,53	0,32	0,11	0,32	-0,32	-0,32	-0,22	-0,11	0,11	-0,11	0,74	0,53	0,11	1,00

* mg OC uk - ukupni organski ugljik; mg OC hum - ukupni humus; mg OC hum k - huminske kiseline; mg OC fulv k - fulvinske kiseline; Omjer - omjer apsorbancija A₄₆₅:A₆₆₅; Kis u H₂O - aktualna kiselost; Kis u CaCl₂ - izmjenjiva kiselost; HK - hidrolitička kiselost; KIK - kapacitet izmjene kationa; k₁, k₂ sor - konstante brzine reakcije prvog reda za proces sorpcije; k₁, k₂ des - konstante brzine reakcije prvog reda za proces desorpcije.

Kendall-Tau korelacijski koeficijenti analiziranih uzoraka tla dobiveni su uporabom rezultata analize karakteristika tla te parametara kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu za najprikladniji model. Od karakteristika tla, najveća pozitivna korelacija zapažena je kod odnosa omjera apsorbancija ($A_{465}:A_{665}$; odnosno prirode građe huminskih kiselina) s ukupnim humusom te odnosa udjela gline s udjelom praha. Spomenute korelacije su ujedno i statistički značajne ($p < 0,05$) što je i očekivano, pošto su huminske kiseline središnja grupa humusnih tvari, to jest humusa, dok su glina i prah frakcije manje od 0,02 mm za razliku od pijeska koji je krupnija frakcija pa je stoga za očekivati da će povećanje udjela gline biti popraćeno povećanjem udjela praha u tlu. Također, pozitivne i statistički značajne korelacije zapažene su kod odnosa fulvinskih kiselina s ukupnim humusom te omjerom apsorbancija i kod odnosa KIK s ukupnim organskim ugljikom, ukupnim humusom, omjerom apsorbancija te hidrolitičkom kiselosti. Također, kao i huminske kiseline, fulvinske kiseline su sastavni dio humusa te su oksidacijski nusproizvodi raspadanja huminskih kiselina, dok je KIK razmjern sadržaju humusa te se utvrđuje na osnovu hidrolitičke kiselosti pa je stoga utvrđena pozitivna korelacija očekivana. S druge strane, najveća negativna i statistički značajna korelacija zapažena je kod odnosa udjela pijeska s udjelom praha i udjelom gline na temelju već spomenutih razlika u veličinama frakcija te kod odnosa KIK s k_1 (konstantom brzine reakcije prvog reda za proces desorpcije). Naime, KIK je mjera sposobnosti tla da onemogući ispiranje hranjiva, odnosno da zadrži katione u obliku u kojemu su raspoloživi za usvajanje tako da na taj način ometa odvijanje procesa desorpcije, naročito u prvoj fazi.

Kod konstante brzine reakcije prvog reda za prvu fazu sorpcije (k_1 sor), utvrđena je negativna korelacija s ukupnim organskim ugljikom, dok je kod konstante brzine reakcije prvog reda za drugu fazu sorpcije (k_2 sor) utvrđena negativna korelacija s ukupnim humusom. Kod konstante brzine reakcije prvog reda za prvu fazu desorpcije (k_1 des), utvrđena je negativna korelacija s ukupnim organskim ugljikom, ukupnim humusom, huminskim kiselinama, omjerom apsorbancija, udjelom pijeska te hidrolitičkom kiselosti, dok je pozitivna korelacija utvrđena s udjelom prahom i udjelom gline. Kod konstante brzine reakcije prvog reda za drugu fazu desorpcije (k_2 des) utvrđena je negativna korelacija s huminskim kiselinama, dok je pozitivna korelacija utvrđena s konstantama brzine reakcije prvog reda za proces sorpcije (k_1 sor i k_2 sor).

Ispitivanjem odnosa karakteristika tla i parametara kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu za najprikladniji model, zamijećeno je kako veliki broj parametara utječe na sorpcijsko-desorpcijske procese acetamiprida u tlu, gdje je važno naglasiti statistički značajan utjecaj parametra KIK na brzinu reakcije prvog reda za prvu fazu desorpcije (k_1 des). Također,

utvrđeno je kako se brzina prve faze sorpcije smanjuje s povećanjem ukupnog organskog ugljika, dok se brzina druge faze sorpcije smanjuje s povećanjem ukupnog humusa. Isto tako, utvrđeno je kako se brzina prve faze desorpcije smanjuje s povećanjem ukupnog organskog ugljika, ukupnog humusa, huminskih kiselina, omjera apsorbancija, udjela pijeska te hidrolitičke kiselosti, dok se brzina druge faze desorpcije smanjuje s povećanjem huminskih kiselina, a povećava proporcionalno s konstantama brzine reakcije prvog reda procesa sorpcije.

Naposljetku, povećanjem ukupnog organskog ugljika i ukupnog humusa, proces sorpcije postaje izraženiji, dok je proces desorpcije izraženiji ukoliko je veća količina pesticida prethodno sorbirana. Povećanjem udjela spomenutih karakteristika tla, doći će do intenzivnijeg procesa sorpcije acetamiprida u tlu te posljedično i do intenzivnijeg procesa desorpcije.

U statističkoj analizi kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu, osim neparametrijskog testa Kendall-Tau korištena je i metoda višestruke linearne regresije kojom je promatran utjecaj karakteristika tla na kinetiku sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u analiziranim uzorcima tla, a rezultati su prikazani u tablici 14.

Tablica 14. Rezultati višestruke linearne regresije utjecaja karakteristika tla na kinetiku sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu

Parametar	Višestruka linearna regresija sorpcije	R²
k₁ sor	$k_1 \text{ sor} = 0,119 \text{ mg OC uk} - 7,565 \text{ kis u CaCl}_2 - 0,032 \text{ KIK} + 46,764$	0,8723
k₂ sor	$k_2 \text{ sor} = - 0,000 \text{ mg OC uk} + 0,328 \text{ mg OC fulv k} - 0,107 \text{ kis u CaCl}_2 + 0,569$	0,9869
	Višestruka linearna regresija desorpcije	
k₁ des	$k_1 \text{ des} = 0,032 \text{ mg OC uk} - 22,152 \text{ mg OC hum k} - 0,017 \text{ glina} - 0,017 \text{ KIK} + 6,970$	1,0000
k₂ des	$k_2 \text{ des} = - 0,001 \text{ mg OC uk} - 0,255 \text{ mg OC hum k} - 0,091 \text{ mg OC fulv k} - 0,002 \text{ glina} + 0,160$	1,0000

Prema dobivenim rezultatima višestruke linearne regresije utjecaja karakteristika tla na kinetiku sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu, vidljivo je kako je izmjenjiva kiselost imala najveći utjecaj na prvu fazu sorpcije acetamiprida u tlu, dok su fulvinske kiseline imale najveći utjecaj na drugu fazu sorpcije acetamiprida u tlu. Kod prve i druge faze desorpcije acetamiprida u tlu, najveći utjecaj imale su huminske kiseline.

Na temelju statističke analize kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu, može se vidjeti kako najveći utjecaj na spomenute procese ima organska tvar tla. Isto tako, zabilježen je utjecaj KIK na spomenute procese, dok je utjecaj izmjenjive kiselosti zabilježen kod procesa sorpcije, a utjecaj udjela gline te nešto manje udjela praha i pijeska kod procesa desorpcije.

Provedeno je istraživanje sorpcije acetamiprida na dvama brazilskim tropskim tlima gdje je uočeno kako je sorpcijsko ponašanje acetamiprida bilo linearno u horizontima kod kojih je udio organskog ugljika bio veći od 1 %, dok je sorpcijsko ponašanje acetamiprida bilo nealinearano u horizontima kod kojih je udio organskog ugljika bio manji od 0,73 %. Takvo sorpcijsko ponašanje acetamiprida u tlu objašnjeno je na način da je ili mineralna frakcija tla bila čimbenik koji je doprinio zadržavanju acetamiprida u tlu ili da su molekule acetamiprida bile sorbirane na specifičnim mjestima na organskoj tvari tla. [51] Također, provedeno je ispitivanje u stupcu tla, gdje je najveća količina ostataka neonikotinoida (među kojima je bio i acetamiprid) zapažena u podpovršini tla koja je bila siromašnija organskom tvari tla, dok je najveća količina ostataka neonikotinoida zapažena u dubljim slojevima tla koji su bili bogatiji organskom tvari tla. [52]

Velik broj parametara utječe na sorpcijsko-desorpcijske procese acetamiprida u tlu te ih je iz tog razloga teško objasniti na temelju utjecaja pojedinačnih varijabli, već ih je jedino moguće objasniti analiziranjem utjecaja svih varijabli zajedno. Isto tako, vrlo je malen broj istraživanja u kojima je analiziran utjecaj karakteristika tla na sorpcijsko-desorpcijske procese acetamiprida u tlu. Istraživanja koja proučavaju spomenute procese orijentirana su prvenstveno na utjecaj organske tvari tla, no iako je organska tvar tla glavni čimbenik koji utječe na te procese, poželjno je analizirati i utjecaj ostalih karakteristika tla kao što su KIK, kiselost tla te udio gline u tlu čime bi u konačnici spomenuti procesi bili jasniji.

5. ZAKLJUČAK

Istraživanje je provedeno u svrhu određivanja pokretnosti insekticida acetamiprida u tlima Republike Hrvatske, a rezultati u sljedeći:

- Mehaničkom analizom tla, uzorci tla Š, J, O i Kt klasificirani su kao glinaste ilovače (srednje do fino teksturirana tla), dok je uzorak Ku klasificiran kao pjeskulja (grubo teksturirano tlo).
- Reakcija tla okarakterizirana je kao kisela, što je rezultat intenzivne obrade i iskorištavanja tla koje posljedično dovodi do zakiseljavanja istog.
- Analizom udjela humusa utvrđeno je kako su uzorci Š, J, O i Kt slabo humuzna tla, dok je uzorak Ku jako humuzno tlo. Time uzorak Ku predstavlja tlo koje obiluje hranjivim tvarima i kao takvo je pogodnije za uporabu u poljoprivredi za rast i razvoj kultura.
- Bifazni model kinetike prvog reda pokazan je kao najprikladniji model za opis kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu, gdje je uzorak Ku imao najveće sorbirane i desorbirane količine acetamiprida u tlu, dok je najveće vrijednosti k_1 i k_2 imao uzorak J.
- Velika većina sorbirane količine acetamiprida u tlu naknadno je desorbirana čime je povećana biodostupnost acetamiprida u tlu i prirodi koja posljedično može dovesti do zagađenja površinskih i podzemnih voda te tako naštetiti zdravlju ljudi i ekosustava u cjelini.
- Najveći utjecaj na sorpcijsko-desorpcijske procese acetamiprida u tlu imala je organska tvar tla, no ona nije jedina karakteristika tla koja može utjecati u većoj mjeri na spomenute procese, već je za to zaslužna kombinacija utjecaja svih karakteristika tla zajedno.

Proučavanje pokretnosti acetamiprida u tlu (polifaznom sustavu) daje uvid, ne samo u kretanje pesticida u tlu, nego i u cjelokupnom okolišu, čime je moguće dobiti širu sliku o putu koji insekticid prijeđe od trenutka uporabe do razgradnje. Praćenjem kinetike sorpcijsko-desorpcijskih procesa moguće je ustanoviti koliko je vremena potrebno za uspostavljanje ravnoteže kod spomenutih procesa, što nekada može biti nekoliko sati, a nekada i nekoliko godina. Sve te informacije u konačnici služe kako bi se predvidjele potencijalne opasnosti koje proizlaze iz uporabe acetamiprida te spriječile posljedične štete po čovjeka i okoliš. Konačno, uporaba acetamiprida na tlima Republike Hrvatske pridonijela bi dodatnom razvoju poljoprivrede, a daljnja istraživanja provedena na ovu temu dodatno bi doprinijela njegovoj racionalnijoj i po okoliš sigurnijoj upotrebi te još boljem poznavanju sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida i njegovih razgradnih produkata.

6. LITERATURA

- [1] Lokvina: Klasična (konvencionalna) poljoprivredna proizvodnja - negativne posljedice, Dostupno na: <http://lokvina.hr/ekoloska-poljoprivreda/hrvatska/klasicna-konvencionalna-poljoprivredna-proizvodnja-negativne-posljedice> (zadnji put pristupljeno 15.4.2021.)
- [2] Pejnović, D., Valjak, V. Organic Agriculture in Croatia: Problems and Developmental Potential. Hrvatski Geografski glasnik/Croatian Geographical Bulletin. 2012; 74(1), 141–159.
- [3] Šakota T. Organska vs. konvencionalna proizvodnja. Glasnik Zaštite Bilja [Internet]. 2016 [pristupljeno 20.06.2021.];39(4):50-54. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/162004>
- [4] Srpak M, Zeman S. Održiva ekološka poljoprivreda. Zbornik radova Međimurskog veleučilišta u Čakovcu [Internet]. 2018 [pristupljeno 20.06.2021.];9(2):68-75. Dostupno na: <https://hrcak.srce.hr/215393>
- [5] 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.
- [6] Web stranice Hrvatskog zavoda za javno zdravstvo, Dostupno na: <https://www.hzjz.hr/sluzba-zdravstvena-ekologija/sacuvajmo-zdravlje-tla/> (zadnji put pristupljeno 15.4.2021.)
- [7] Web stranice Europske agencije za okoliš, Dostupno na: <https://www.eea.europa.eu/themes/soil/tlo> (zadnji put pristupljeno 15.4.2021.)
- [8] Brown R.B, Soil Texture, Fact Sheet SL-29, one of a series of fact sheets of the Soil and Water Science Department, Florida Cooperative Extension Service, Institute of Food and Agricultural Sciences, University of Florida, Date first printed: April 1990, Reviewed: April 1998, September 2003.
- [9] Driessen P. M.; Lecture notes on the major soils of the World; Agricultural University Wageningen and Katholieke Universiteit Leuven, Belgium, 1990.
- [10] Vukadinović V., Vukadinović V.; Tlo, gnojidba i prinos; e-knjiga; Osijek; 2016;31-39.
- [11] 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.
- [12] Gluhić D.; Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi; Glasnik zaštite bilja 3; Pregledni rad; 2017; 65-68.

- [13] Piccolo, A. The supramolecular structure of humic substances: A novel understanding of humus chemistry and implications in soil science. *Advances in Agronomy*, 2002; 57–134.
- [14] Stevenson F.J.; *Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reactions*, 2nd edition; John Wiley and Sons, Inc., NY, 1994.
- [15] Buffle J., Leppard GG. Characterization Of Aquatic Colloids And Macromolecules. 1. Structure And Behavior Of Colloidal Material, *Environ Sci Technol*. 1995; 29:2169–2175.
- [16] Vukadinović, V. (2017), Kako pravilno protumačiti kemijsku analizu tla?, dostupno na: http://tlo-i-biljka.eu/Gnojidba/Kako_tumaciti_analizu_tla.pdf (zadnji put pristupljeno 29.4.2021.)
- [17] 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.
- [18] al-Saleh I. A. Pesticides: a review article. *J Environ Pathol Toxicol Oncol*. 1994; 13(3):151-61.
- [19] Web stranice Narodnih novina, dostupno na: https://narodne-novine.nn.hr/clanci/sluzbeni/2014_02_14_269.html (zadnji put pristupljeno: 30.4.2021.)
- [20] Lipovski, A. Sredstva za zaštitu bilja 2019. *Glasnik Zaštite Bilja*. 2019; 42(1-2), 8–83.
- [21] Agroklub: Acetamiprid, Dostupno na: <https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/aktivne-tvari/acetamiprid-175/> (zadnji put pristupljeno: 3.5.2021.)
- [22] Web stranice EPA, Dostupno na: https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-099050_15-Mar-02.pdf (zadnji put pristupljeno: 3.5.2021.)
- [23] Web stranice Agro-Vil, Dostupno na: <http://agro-vil.hr/mospilan-20-sp-acetamiprid-200-gkg/> (zadnji put pristupljeno: 4.5.2021.)
- [24] 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.
- [25] Weber W. J. Jr.; *Physicochemical Processes for Water Quality Control*; John Willey and Sons, Inc., NY, 1972.

- [26] Atkins P.W.; Physical chemistry; Oxford University press; Oxford; 1994.; 987-1002.
- [27] Huang, W., Weber, W. J. Jr. A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. Environmental Science and Technology 32, 1998; 3549-3555.
- [28] Lagergren S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens. Handlingar. 1898; 24, 1.
- [29] Ho, Y. S., McKay, G. Pseudo-second order model for sorption processes. Process Biochemistry, 1999; 34(5), 451–465.
- [30] Paszko, T. Sorptive behavior and kinetics of carbendazim in mineral soils. Polish Journal of Environmental Studies 15, 2006; 449-456.
- [31] Weber, W. J. Jr., Morris, J. C. Kinetic of Adsorption on carbon from solutions. Journal of Sanitary Engineering Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers 89, 1963; 31-59.
- [32] Cornelissen, G., van Noort, P. C. M., Govers, H. A. J. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax® and effects of contact time and solute hydrophobicity. Environmental Toxicology and Chemistry, 1997; 16(7), 1351–1357.
- [33] 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.
- [34] Kovačević, E. Sorpcijsko-desorpcijsko ponašanje imidakloprida u tlima zapadne Slavonije. Diplomski rad. Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci; 2019.
- [35] Herak Ćustić, M.; Čoga, L.; Ćosić, T.; Petek, M.; Poljak, M.; Jurkić, V.; Pavlović, I.; Ljubičić, M.; Ćustić, S., Reakcija tla-bitan preduvjet za odabir bilja u hortikulturi // Agronomski glasnik, glasilo Hrvatskog agronomskog društva, 67 (2005), 2-4; 235-253.
- [36] Ivančan, N., Analiza tla, dostupno na: <http://www.vinogradarstvo.com/preporuke-i-20aktualni-savjeti/aktualni-savjeti-vinogradarstvo/ishrana-i-gnojidba/341-analiza-tla> (zadnji put pristupljeno: 15.6.2021.)

- [37] Šimić L.; Utjecaj karaktera humusa na sorpcijsko ponašanje dimetoata u tlima istarskih maslinika; Završni rad, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci; 2014.
- [38] Guideline 106, Adsorption/desorption using a batch equilibrium, Method, Revised draft document, Environ. Health and Safety Div., OECD Environ. Directorate, Paris 1997.
- [39] Tijan, P. Utjecaj uklanjanja organske tvari tla na sorpcijsko/desorpcijsko ponašanje imidakloprida, Diplomski rad, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci; 2020.
- [40] Rašić, D. Agrokemijski pokazatelji plodnosti tla i učinak subvencionirane analize tla na području istočne Hrvatske, Doktorska disertacija, Fakultet agrobiotehnoških znanosti u Osijeku; 2019.
- [41] Gumze, A. Određivanje potrebe kalcizacije pseudogleja, Diplomski rad, poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku; 2001.
- [42] Butorac A. Opća agronomija, Školska knjiga, Zagreb; 1999.
- [43] Vlaović D. Pseudoglejna tla Slavonije i Baranje, Diplomski rad, Poljoprivredni fakultet, Sveučilište Josipa Juraja Strossmayera u Osijeku; 2018.
- [44] Vukadinović, Vladimir, Vukadinović, Vesna, Jug, I., Kraljićak, Ž., Đurđević, B. Geostatički model procjene kalcizacije na primjeru Osječko-Baranjske županije, Izvorni znanstveni članak, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Upravni odjel za poljoprivredu i gospodarstvo, Osijek; 2008.
- [45] Lončarić Z. Kalcizacija tala u pograničnom području; Osijek; 2015.
- [46] Bot A., Benites J. The importance of soil organic matter, Key to droughtresistant soil and sustained food production, FAO soils bulletin, Italija; 2005.
- [47] Bensa A., Sever, Z., Bogunović, M., Krklec, K., Utjecaj načina korištenja zemljišta na količinu i sastav humusa kod pseudogleja, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
- [48] Zachara J.M., McCarthy J. F. Subsurface transport of contaminants: mobile colloids in the subsurface environment may alert the transport of contaminants; Environmental Science and Technology, 1989, 23(5); 496-502.
- [49] Dragun J. Adsorption and mobility of organic chemicals; The Soil Chemistry of Hazardous Materials; Amherst Scientific Publishers, USA; 1998.

[50] Dankyi E., Gordon C., Carboo D., Apalangya V. A., Fomsgaard I. S. Sorption and degradation of neonicotinoid insecticides in tropical soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part B*. 2018; 53(9); 587–94.

[51] Carbo L, Martins EL, Dores EFGC, Spadotto CA, Weber OLS, De-Lamonica-Freire EM. Acetamiprid, carbendazim, diuron and thiamethoxam sorption in two Brazilian tropical soils. *Journal of Environmental Science and Health Part B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*. 2007; 42(5):499–507.

[52] Aseperi AK, Busquets R, Hooda PS, Cheung PCW, Barker J. Behaviour of neonicotinoids in contrasting soils. *Journal of Environmental Management*. 2020; 276:111329.

Popis slika

Slika 1. Teksturalne klase tla (prilagođeno prema Driessen i Dudal, 1990) [9].....	5
Slika 2. Potencijalna kiselost tla (po Gračaninu) [11]	8
Slika 3. Utjecaj pH vrijednosti tla na sposobnost usvajanja elemenata biljne ishrane [10].....	8
Slika 4. Struktura huminske kiseline prema Stevensonu [14]	11
Slika 5. Struktura fulvinske kiseline prema Buffleu [15]	11
Slika 6. Proces sorpcije pesticida na krutoj fazi tla [5].....	17
Slika 7. Grafički prikaz sorpcije acetamiprida u analiziranim uzorcima tla prema bifaznom modelu kinetike prvog reda	52
Slika 8. Grafički prikaz desorpcije acetamiprida u analiziranim uzorcima tla prema bifaznom modelu kinetike prvog reda	52

Popis tablica

Tablica 1. Klasifikacija frakcija tla na temelju veličine čestica tla.....	4
Tablica 2. Teksturalne oznake tla (klasifikacija po Attenbergu)	4
Tablica 3. Kategorizacija tla s obzirom na aktualnu kiselost prema Schefferu i Schachtschabelu	7
Tablica 4. Fizikalno-kemijska svojstva acetamiprida [22]	15
Tablica 5. Standardne otopine glukoze za konstrukciju kalibracijskog dijagrama.....	30
Tablica 6. Rezultati analize mehaničkog sastava tla.....	37
Tablica 7. Rezultati analize kiselosti tla (aktualna, supstitucijska i hidrolitička kiselost) i KIK (kationski izmjenjivački kapacitet)	38
Tablica 8. Rezultati analize metala (Mg, K, Na, Ca) u tlu.....	42
Tablica 9. Rezultati analize udjela ukupnog organskog ugljika u tlu i udjela ugljika u ekstraktu humusnih kiselina	43
Tablica 10. Rezultati analize udjela dušika, ugljika i vodika u tlu	46
Tablica 11. Rezultati parametara sorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla prema modelima.....	48
Tablica 12. Rezultati parametara desorpcije acetamiprida na analiziranim uzorcima tla prema modelima.....	50
Tablica 13. Rezultati Kendall-Tau korelacijskih koeficijenata analiziranih uzoraka tla	55

Tablica 14. Rezultati višestruke linearne regresije utjecaja karakteristika tla na kinetiku sorpcijsko-desorpcijskih procesa acetamiprida u tlu57

ŽIVOTOPIS

Osobni podaci:

Ime i prezime: Romano Karleuša
Datum i mjesto rođenja: 23. travnja, 1997., Rijeka
Adresa stanovanja: Dr. Zdravka Kučića 37, Rijeka
Telefon i e-mail: 0996941260, romano.karleusa@gmail.com

Obrazovanje:

2004. - 2012. Osnovna škola Gornja Vežica, Rijeka
2012. - 2013. Prva riječka hrvatska gimnazija u Rijeci, smjer: jezični
2013. - 2016. Prva sušačka hrvatska gimnazija u Rijeci, smjer: opći
2016. - 2019. Preddiplomski sveučilišni studij Sanitarno inženjerstvo,
Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci
2019. - 2021. Diplomski sveučilišni studij Sanitarno inženjerstvo,
Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci

Vještine:

- Rad na računalu: aktivno korištenje MS Office paketa
- Strani jezici: - engleski: aktivno u jeziku i pismu
 - talijanski: pasivno u jeziku i pismu
 - francuski: pasivno u jeziku i pismu
 - španjolski: pasivno u jeziku i pismu
- Nagrade: Dekanova nagrada za izvrsnost za 2019./2020. godinu
- Iskustvo u poslovima: - administrativni poslovi u INFO-CENTAR za COVID-19, NZZJZ PGŽ
 - pomoćni konobar
- Vozačka dozvola: B kategorija
- Ostalo: nogomet, fitness, sviranje gitare