

# UTJECAJ ORGANSKE TVARI TLA NA SORPCIJSKO PONAŠANJE DIMETOATA

---

**Karleuša, Romano**

**Undergraduate thesis / Završni rad**

**2019**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:184:096595>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-08-29**



*Repository / Repozitorij:*

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



SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Romano Karleuša

UTJECAJ ORGANSKE TVARI TLA NA SORPCIJSKO  
PONAŠANJE DIMETOATA

Završni rad

Rijeka, 2019.

SVEUČILIŠTE U RIJECI  
MEDICINSKI FAKULTET  
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ  
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Romano Karleuša

UTJECAJ ORGANSKE TVARI TLA NA SORPCIJSKO  
PONAŠANJE DIMETOATA

Završni rad

Rijeka, 2019.

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

Završni rad obranjen je dana 19.09.2019. 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 ima 57 stranica, 8 slika, 8 tablica, 29 literaturnih navoda.

## **Zahvala**

Zahvale ponajprije upućujem mentoru izv. prof. dr. sc. Daliboru Brozniću na ukazanom povjerenju, pomoći te prenesenom znanju tijekom izrade završnoga rada.

Također se zahvaljujem obiteljima Drakula, Jaklin, Kućel, Žakula, Karleuša Đ. i Tkalčić na ustupljenim zemljištima u svrhu uzorkovanja.

I na kraju, posebno se zahvaljujem svojoj obitelji, ocu Mirku, majci Jadranki i sestri Ana-Mariji na pomoći u provedbi uzorkovanja te sugestijama oko pisanja završnoga rada.

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

## Sažetak

Korištenje velikih količina pesticida, kao i njihova visoka topljivost u vodi predstavljaju popriličnu opasnost za okoliš, u vidu onečišćenja voda, zagađenja tla, zraka te narušavanja homeostaze ekosustava. Iz toga razloga, cilj istraživanja bio je ispitati utjecaj karakteristika tla s lokaliteta Grobnik, Matulji, Međimurje i Otočac uz poseban naglasak na utjecaj organske tvari tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata. Izvršena su određivanja aktualne, supstitucijske i hidrolitičke kiselosti tla, količine i sastava humusa, određivanja ugljika u ekstraktu, huminskim i fulvinskim kiselinama te spektrofotometrijsko određivanje prirode građe huminskih kiselina pri valnim duljinama od 465 i 665 nm. Određivanje sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat provedeno je pomoću tekućinskog kromatografa visoke djelotvornosti (HPLC). Reakcija tla bila je neutralna i alkalna ( $\text{pH}=6,73-7,40$ ), a udio organske tvari u tlu se nalazio u rasponu od 1,21-3,47% te svrstava tla u slabo humozna i dosta humozna tla. Prema Freundlichovom modelu opisa procesa sorpcije organskih spojeva na tlu dobivene su sorpcijske izoterme *C* oblika kod uzoraka GR, M2 i L1, *L* oblika kod uzorka MED te *S* oblika kod uzorka M1, a vrijednosti koeficijenta  $K_F$  su bile u rasponu od 0,20-6,91  $(\text{mg/kg})(\text{mg/L})^{1/n}$ . Rezultati ukazuju kako sorpcijsko ponašanje dimetoata u tlu nije uvjetovano samo organskom tvari tla, već zajedničkim učinkom svih karakteristika tla.

**Ključne riječi:** dimetoat, sorpcija, organska tvar, huminske i fulvinske kiseline, Freundlich-ova izoterma

## Summary

The use of large pesticide quantities, as well as their high water solubility, represent a significant environmental hazard, in the form of water, soil, air pollution and disruption of the ecosystem homeostasis. For that reason, the aim of this study was to investigate the effect of soil characteristics from following locations: Grobnik, Matulji, Međimurje and Otočac with the main emphasis on the effect of organic carbon soil characteristics on the sorption behavior of dimethoate. Actual, exchangeable and hydrolytic acidity of soil, character and humus content, amount of carbon in extract, humic and fulvic acids and spectrophotometric determination of the natural humic acid structure at wavelengths of 465 and 665 nm were performed. Determination of the soil sorption capacity for dimethoate was performed using a high performance liquid chromatograph (HPLC). The soil reactions were neutral and alkaline (pH=6.73-7.40) and the proportion of organic matter content in soil ranged from 1.21-3.47% classifying soils as poorly and fairly humus soils. According to Freundlich's model for describing the sorption process of organic compounds in soil, sorption isotherms were classified as *C* type for the samples GR, M2 and L1, *L* type for the sample MEĐ and *S* type for the sample M1. Furthermore, the values of the  $K_F$  coefficient varied from 0.20-6.91 (mg/kg) (mg/L)<sup>1/n</sup>. The results of the study indicate that the sorption behavior of dimethoate in soil is not only caused by soil organic matter content, than by the combined effect of all soil characteristics.

**Key words:** dimethoate, sorption, organic matter, humic and fulvic acid, Freundlich's isotherm

## Sadržaj

<b>1. Uvod i pregled istraživanja</b>	<b><u>1</u></b>
<b>1.1. Poljoprivreda</b>	<b><u>1</u></b>
<b>1.2. Tlo</b>	<b><u>2</u></b>
<b>1.2.1. Mehanički sastav (tekstura) tla</b>	<b><u>2</u></b>
<b>1.2.2. Kiselost tla</b>	<b><u>4</u></b>
<b>1.2.3. Organska tvar tla</b>	<b><u>5</u></b>
<b>1.3. Pesticidi</b>	<b><u>8</u></b>
<b>1.4. Proces sorpcije</b>	<b><u>10</u></b>
<b>1.4.1. Kvantitativan prikaz procesa sorpcije</b>	<b><u>12</u></b>
<b>1.4.2. Modeli za opisivanje ravnotežnih reakcija sorpcije organskih mikrozagadivala na česticama tla</b>	<b><u>14</u></b>
<b>1.4.2.1. Model ravnotežne raspodjele</b>	<b><u>15</u></b>
<b>1.4.2.1.1. Koeficijent raspodjele organskog mikrozagadivala između organskog ugljika i vode (K<sub>oc</sub>)</b>	<b><u>15</u></b>
<b>1.4.2.2. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije</b>	<b><u>16</u></b>
<b>1. Freundlichova izoterma</b>	<b><u>16</u></b>
<b>2. Langmuirova izoterma</b>	<b><u>18</u></b>
<b>2. Cilj istraživanja</b>	<b><u>20</u></b>
<b>3. Materijali i metode</b>	<b><u>21</u></b>
<b>3.1. Materijali</b>	<b><u>21</u></b>
<b>3.1.1. Kemikalije</b>	<b><u>21</u></b>
<b>3.1.2. Standard dimetoat</b>	<b><u>22</u></b>
<b>3.1.2.1. Standardna otopina dimetoata</b>	<b><u>23</u></b>
<b>3.1.3. Uzorci tla</b>	<b><u>24</u></b>
<b>3.1.4. Instrumenti</b>	<b><u>26</u></b>
<b>3.2. Metode</b>	<b><u>27</u></b>
<b>3.2.1. Određivanje aktualne (trenutne) i supstitucijske (izmjenjive) kiselosti tla</b>	<b><u>27</u></b>
<b>3.2.2. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla (HK)</b>	<b><u>27</u></b>
<b>3.2.3. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom</b>	<b><u>28</u></b>
<b>3.2.4. Određivanje sastava humusa po metodi Kononove i Bjelčikove</b>	<b><u>29</u></b>
<b>3.2.4.1. Određivanje ukupnog ugljika u ekstraktu</b>	<b><u>30</u></b>



3.2.4.2.	Određivanje ukupnog ugljika u huminskim kiselinama	<u>30</u>
3.2.4.3.	Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama	<u>30</u>
3.2.5.	Priroda građe huminskih kiselina	<u>31</u>
3.2.6.	Određivanje sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat	<u>31</u>
3.2.7.	Kromatografska analiza dimetoata	<u>32</u>
3.2.8.	Statistička analiza podataka	<u>32</u>
4.	Rezultati i rasprava	<u>33</u>
4.1.	Aktualna, supstitucijska i hidrolitička kiselost tla	<u>33</u>
4.2.	Organska tvar tla	<u>36</u>
4.3.	Sorpcijski kapacitet tla za dimetoat	<u>40</u>
4.3.1.	Koeficijent raspodjele organskog mikrozagadivača između organskog ugljika i vode ( $K_{oc}$ )	<u>47</u>
4.3.2.	Statistička analiza sorpcije dimetoata	<u>49</u>
6.	Zaključak	<u>52</u>
7.	Literatura	<u>54</u>

**1. UVOD I PREGLED PODRUČJA  
ISTRAŽIVANJA**

## 1.1. Poljoprivreda

Poljoprivreda predstavlja sustav proizvodnje čije je svrha ostvarenje maksimalnog prinosa po jedinici poljoprivredne površine. Tijekom procesa proizvodnje neizbježno je korištenje velikih količina neobnovljivih prirodnih resursa, energije te raznih agrokemikalija. Uz korištenje neobnovljivih resursa nastaju ekološki problemi u vidu onečišćavanja i degradacije tla, vode i zraka te smanjenja biološke raznolikosti.

Tlo je jedno od najvažnijih i najugroženijih prirodnih resursa. Proces njegovog nastanka je spor i dugotrajan, a njegovo onečišćenje i degradacija su nerijetko ireverzibilni. Poljoprivreda je karakterizirana intenzivnom obradom tla korištenjem teške mehanizacije, umjetnih gnojiva i kemijskih sredstava za zaštitu bilja koja su glavni uzrok narušavanja fizikalnih, kemijskih i bioloških karakteristika poljoprivrednog tla. Fizikalne karakteristike tla narušavaju se agrotehničkim zahvatima, čime je degradirana struktura tla, na način da dolazi do zbijanja tla, erozije te uništavanja povoljnih vodo-zračnih odnosa. Kemijske karakteristike tla narušavaju se dugotrajnom i prekomjernom uporabom agrokemikalija, čime dolazi do smanjenja sadržaja organske tvari i humusa onečišćavanjem tla pesticidima i reziduama, teškim metalima te zakiseljavanjem i zaslanjivanjem tla. Biološke karakteristike tla narušavaju se uništavanjem života organizama u tlu čija je aktivnost potrebna za prerađivanje organske tvari tla u humusne tvari te mineralizaciju humusnih tvari u mineralne biljne asimilate. Navedeni procesi nužni su za pravilnu ishranu biljaka te kruženje tvari i energije u ekosustavu. [1]

Zadnjih godina došlo je do popularizacije ekološke poljoprivrede koja predstavlja sustav održivog gospodarenja u poljoprivredi čiji je cilj proizvodnja zdrave hrane uz očuvanje okoliša. Ovaj sustav poljoprivrede baziran je na plodnosti tla, raspoloživoj vodi, propisanoj uporabi sredstava za zaštitu bilja i umjetnoga gnojiva te ima veliki potencijal za razvitak u Hrvatskoj.

## **1.2. Tlo**

Tlo predstavlja površinski sloj Zemljine kore sastavljenoga od krute, tekuće, plinovite i žive faze. Kruta faza tla sastavljena je od anorganskog (mineralne tvari poput stijena) i organskog dijela, dok se tekuća faza sastoji ponajviše od vode u kojoj su koloidno raspršene različite organske i anorganske tvari. Tlo je sustav koji je konstantno podložan promjenama koje mijenjaju njegov sastav poglavito uslijed vremenskih promjena, utjecaja mikroorganizama te utjecaja čovjeka. Ovaj sustav sadrži hranjive tvari neophodne za život u tlu i izvan njega pa tako omogućava biljkama dostatnu količinu vode potrebnu za proces poput fotosinteze koji direktno utječe na čovjeka. Tlo također ima ulogu u ciklusima kruženja različitih elemenata (kisika, vodika, dušika, ugljika, fosfora, sumpora) što ga čini izvorom različitih dobara (nafta, zemni plin, ugljen).

### **1.2.1. Mehanički sastav (tekstura) tla**

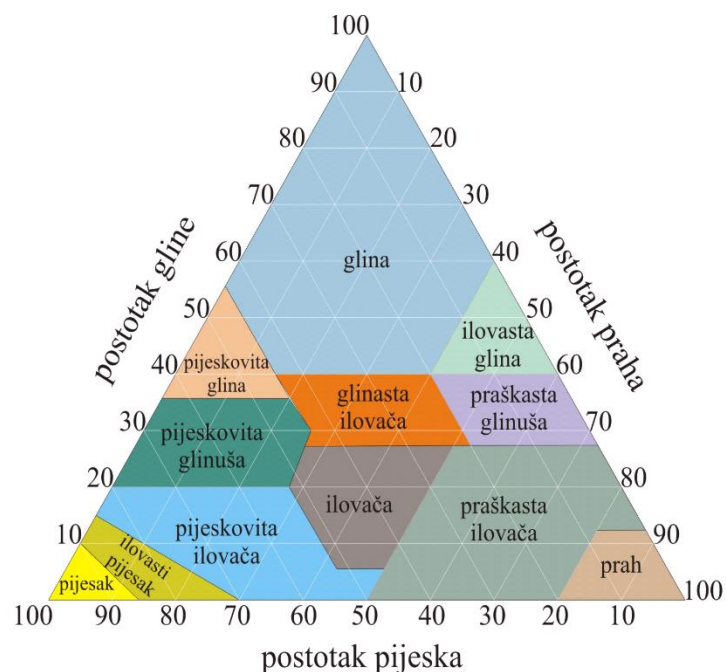
Kruta faza tla formirana je od međusobno povezanih čestica primarnih i sekundarnih minerala različitih veličina između kojih zaostaju pore ispunjene vodom i zrakom. Uzimajući to u obzir, tekstura tla podrazumijeva odnos između pojedinih čestica različitih po obliku i veličini koje se mehaničkom silom ne mogu više dijeliti, odnosno disperznost krute faze tla. Takvi oblici tla grupiraju se u frakcije kojima se određuje postotak njihovoga sadržaja u tlu. Također je moguće grupirati frakcije tla na temelju pripadajuće veličine čestica (tablica 1).[2]

Različite veličine čestica imaju različita fizikalna svojstva pa tako tlo koje se pretežito sastoji od gline imati će drugačija fizikalna svojstva od onih u čijem sastavu prevladava pijesak ili prah. Analitički postupak pomoću kojega se dobivaju podaci o veličini čestica naziva se mehanička analiza. [3]

**Tablica 1.** Kategorizacija frakcija tla s obzirom na njihovu veličinu

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

Postoji 12 teksturalnih klasa dobivenih kombinacijama različitih udjela gline, pijeska i praha prikazanih u USDA teksturalnom trokutu (slika 1). [3]



**Slika 1.** Klasifikacija tla prema USDA teksturalnom trokutu [2]

### 1.2.2. Kiselost tla [2]

Organski i mineralni dijelovi tla određuju kiselost tla, a njen stupanj kiselosti izražen je u obliku pH vrijednosti, odnosno negativnog logaritma koncentracije  $H^+$  iona u otopini u obliku brojčane skale s rasponom vrijednosti od 1 - 14, gdje pH vrijednosti 1-6 predstavljaju kiseli medij, pH vrijednost 7 neutralni medij, a pH vrijednosti 8-14 lužnati medij. S obzirom na porijeklo  $H^+$  iona u tlu kiselost tla se može podijeliti na:

**1. aktualnu (trenutnu);**

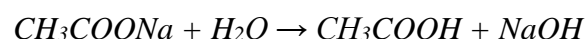
**2. izmjenjivu (supstitucijsku);**

**3. hidrolitičku.**

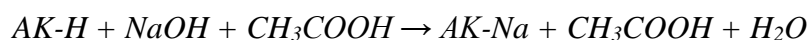
**1. Aktualna (trenutna) kiselost tla** - rezultat je prisustva slobodnih iona, ponajviše  $H^+$ ,  $Al^{3+}$  te  $OH^-$  iona. Ti ioni se oslobađaju zamjenom na sorpcijskom kompleksu s topljivim organskim i mineralnim kiselinama ili kiselim solima te disocijacijom.

**2. Izmjenjiva (supstitucijska) kiselost tla** - ovisna je o prisustvu  $H^+$  iona te dijelom iona željeza i aluminija, pri čemu dolazi do izmjene iona sa sorpcijskog kompleksa djelovanjem neutralnih soli (1 M KCl). Ova vrsta kiselosti tla ukazuje na stanje sorpcijskog kompleksa, ali i na uvjete koji značajno određuju hranidbena svojstva tla. Iz tog razloga izmjenjiva (supstitucijska) kiselost tla određuje se iz suspenzije tla u 1 M KCl ili 0,01 M  $CaCl_2$ .

**3. Hidrolitička kiselost tla** - nastaje tijekom neutralizacije tla s višebaznim mineralnim kiselinama, tijekom čega unutar iste pH vrijednosti medija ne dolazi do zamjene svih vodikovih iona lužinama. Jedan dio hidrolitičke kiselosti aktiviran je neutralnim solima (npr. KCl), dok je drugi dio aktiviran solima koje mogu zamijeniti veliku većinu vodikovih i aluminijevih iona unutar sorpcijskog kompleksa (npr. natrijev acetat ili kalcijev acetat):



Nastala NaOH jako disocira i pri toj lužnatoj reakciji dolazi do zamjene H<sup>+</sup> iona s natrijevim ionima unutar sorpcijskog kompleksa (AK):



Količina octene kiseline nastale tijekom reakcije jednaka je onoj H<sup>+</sup> iona unutar sorpcijskog kompleksa. Reakcijom neutralizacije (titracija s lužinom) moguće je odrediti veličinu hidrolitičke kiselosti tla, izraženu u cmol/kg ili mmol/100 g tla nezasićenosti sorpcijskog kompleksa lužnatim ionima.

Sorpcijski kompleks tla, kao i njegova puferna moć (sposobnost tla da održava pH vrijednost konstantnom) imaju iznimnu važnost u proučavanju pH reakcije tla. Najveći dio kiselosti tla otpada na glinene materijale i organsku tvar koji zajedno u tlu formiraju tijelo sorpcije.

Puferna moć tla definirana je pufernim kapacitetom. Konstantna pH vrijednost može biti narušena prirodnim i antropogenim pedoklimatskim činiteljima kao što su gnojidba i kisele kiše, a za glavne mehanizme puferne moći tla navode se: vezivanje iona na sorpcijski kompleks, postojanje slobodnoga CaCO<sub>3</sub> u tlu i građa neutralnih soli organskih i huminskih kiselina.

### **1.2.3. Organska tvar tla [4]**

Uz anorganski dio, čvrstu fazu tla također sačinjava i organski dio koji je prisutan u tlu u količini od 0,5-10% te se znatno više i brže transformira od anorganskog dijela. Organska faze tla može se podijeliti na živu i mrtvu organsku tvar. Živu organsku tvar tla čine flora i fauna koja živi u tlu, nazvana edafon, dok mrtvu organsku tvar tla čine biljni i životinjski ostaci koji razgradnjom (mikrobiološkom, kemijskom, fizikalnom) tvore humus. Količina humusa u tlu ovisna je o nekoliko čimbenika poredanim po važnosti: klima, vegetacija, topografija terena, matični supstrat. Dobro drenirana tla mogu sadržavati 1-5% humusa, dok

je u tlima sa slabijom drenažom ta količina znatno veća, premda kod tresetnih tla i prirodnih tresetišta ta količina može iznositi i do 80%.

Humusne tvari kao produkti raspadanja, resinteze i humifikacije mogu se podijeliti u slijedeće skupine:

**1. nespecifične humusne tvari;**

**2. specifične humusne tvari.**

**1. Nespecifične humusne tvari** - obuhvaćaju 10-15% humusnih tvari, a sastoje se od bjelančevina, aminokiselina, ugljikohidrata, poliuronskih kiselina, aminosaharida, polifenola, vitamina, antibiotika, smola i lignina.

**2. Specifične humusne tvari** - predstavljaju visokomolekularni kompleksni produkt humifikacije koji čini 80-95% humusnih tvari, a dijeli se na 3 podskupine:

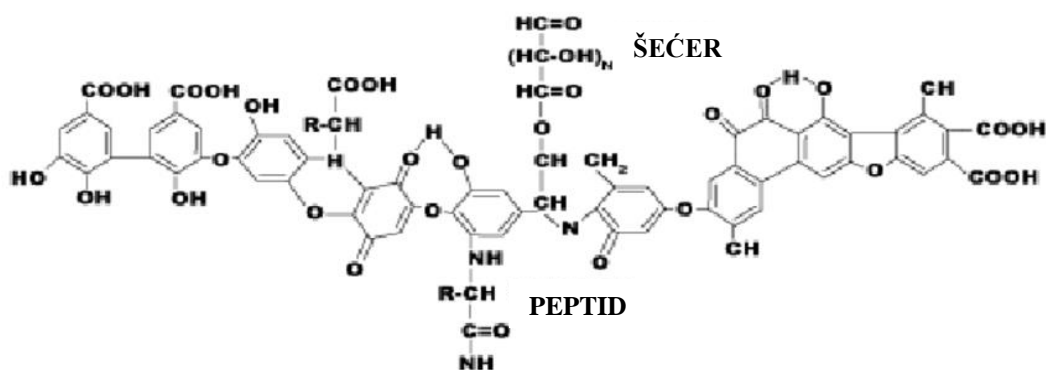
**1. Huminske kiseline;**

**2. Fulvo kiseline;**

**3. Humini.**

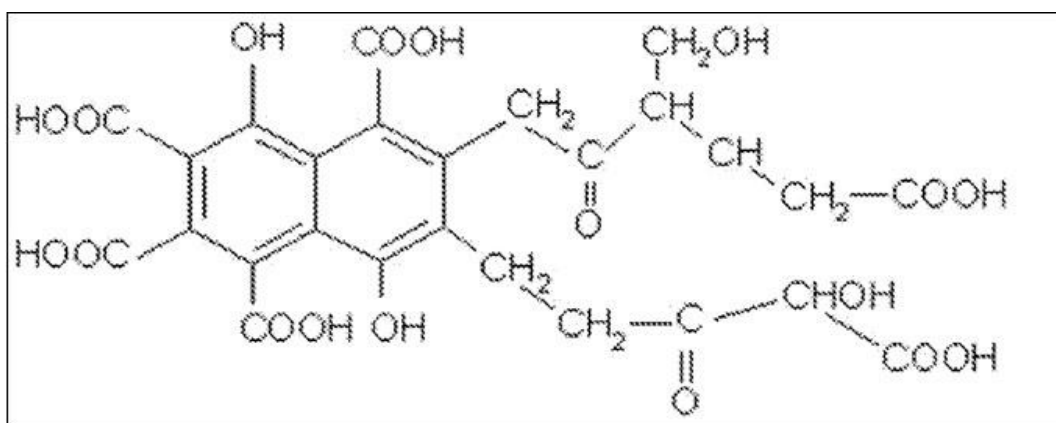
**1. Huminske kiseline** (slika 2) - u svrhu njihove ekstrakcije koriste se lužine (KOH, NaOH), pri čemu dolazi do otapanja huminskih kiselina (pH 8) što nije moguće u kiselom mediju (pH ispod 2), pošto u mediju gdje prevladava niska pH vrijednost nastupa proces taloženja. Huminske kiseline kao i njihove soli s dvovalentnim i trovalentnim kationima su teško topljive te se zbog toga nalaze u gornjem dijelu tla u obliku gela i ne ispiru se. Također, predstavljaju središnju grupu humusnih tvari koje imaju važan utjecaj na svojstva i dinamiku plodnosti tla (sorpiranje i držanje vode, rezerva biogenih elemenata, sadrži stimulatore rasta i antibiotike).





Slika 2. Hipotetska struktura huminske kiseline prema Stevensonu [5]

**2. Fulvo kiseline** (slika 3) - predstavljaju žućkastu do crvenkastu frakciju zaostalu u otopini prilikom taloženja huminskih kiselina iz lužnatog ekstrakta uz pomoć kiseline. Topljive su u vodi neovisno o pH vrijednosti te u polarnim otapalima (metanol, aceton). Fulvo kiseline stvaraju kompleksne spojeve od kojih su značajniji oni s Al i Fe čime dolazi do pojačanog procesa trošenja u tlu, ali i migracije spomenutih metala.



Slika 3. Hipotetski model strukture fulvinske kiseline prema Buffleu [6]

**3. Humini** - netopljivi, odnosno nije ih moguće ekstrahirati hladnim lužinama, no prethodnim tretiranjem jakim mineralnim kiselinama dolazi do pucanja veza sa silikatima. Humini su prema procesima u tlu kao i prema svojstvima od većega značenja za tlo su inertni.

Svaka od navedenih podskupina humusnih tvari ima karakteristično ponašanje u procesima razgradnje. Huminske kiseline kao aktivne komponente humusa predstavljaju najvažniju podskupinu humusnih tvari. Također, raznim istraživanjima zamijećena je mogućnost široke primjene u poljoprivredi te biljnoj i stočarskoj proizvodnji.

### **1.3. Pesticidi**

Pesticidi su sredstva (kemijske tvari i supstancije) koja služe suzbijanju štetnih biljnih i životinjskih vrsta u poljoprivredi, veterini, javno-komunalnoj higijeni, transportu i skladištenju te su podijeljeni prema: namjeni, kemijskom sastavu, toksičnosti, načinu djelovanja, putu ulaska u organizam, načinu primjene, razvojnom obliku na koji djeluju, agregatnom stanju (formulaciji). Uvjeti svakodnevnoga života „osudili“ su poljoprivrednu industriju na korištenje velikih količina pesticida u svrhu zaštite biljaka, čime se izravno utječe na povećanje količine i kvalitete proizvoda. Proizvodnja pesticida naglo raste širom svijeta te je procijenjena na 5 milijuna tona godišnje, dok je 12% korišteno u privatnom sektoru. Korištenje pesticida u tolikim količinama predstavlja popriličan problem, kako za okoliš (zagađivanje vode, tla i zraka), tako i za čovjeka i njegovu egzistenciju. Također, veliki problem predstavlja i pojava otpornosti nametnika na djelovanje pesticida, a to predstavlja najveću manu korištenja kemijske metode suzbijanja nametnika naročito u zemljama gdje je potrošnja izraženija (SAD, Velika Britanija, Francuska). Pravilna uporaba pesticida od iznimne je važnosti te je iz toga razloga propisana raznim normama i pravilnicima. Mnogo čimbenika mora biti uzeto u obzir prilikom korištenja pesticida kao što su: pravilna upotreba, doziranje, zbrinjavanje, skladištenje te mnogi drugi. Na taj način nastoji se minimalizirati nesmotreno zagađivanje okoliša te ugrožavanje čovjeka. Prije samoga rukovanja kemijskom supstancijom potrebno je poznavanje svojstava otrova (fizikalno-kemijske karakteristike, topljivost u vodi, toksični utjecaji na organizam), kao i puteve ulaska u organizam (probavni sustav, dišni sustav, preko kože). Prilikom korištenja pesticida potrebno je poduzeti zaštitne

mjere u vidu oblačenja zaštitne odjeće i obuće (zaštitne naočale, maske, kombinezoni, rukavice, čizme).

Aktivna tvar mora biti registrirana i odobrena kao sredstvo za zaštitu bilja prije uporabe u navedenu svrhu. Ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske donijelo je Pravilnik o izmjenama i dopunama Pravilnika o postupku registracije sredstava za zaštitu bilja (142/12), temeljenoga na Zakonu o sredstvima za zaštitu bilja (NN 70/05), gdje su navedeni uvjeti za registraciju i odobravanje aktivnih supstancija. Donesen je i Pravilnik o uspostavi akcijskog okvira za postizanje održive uporabe pesticida (NN 142/2012) te Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN 14/2014), donesen od strane Hrvatskog sabora. Navedene norme donesene su u svrhu podizanja razine svijesti o pesticidima, njihovom djelovanju te načinu rukovanja. [7]

Dimetoat je pesticid širokoga spektra djelovanja, velike učinkovitosti, sistemskog te kontaktnog djelovanja. Dopusšten je za uporabu samo kao insekticid. Pri korištenju dimetoata potrebno je obratiti posebnu pozornost na zaštitu ptica, sisavaca, vodenih organizama i člankonošaca koji ne pripadaju ciljanoj skupini te na moguću izloženost potrošača putem hrane i na sigurnost osobe koja koristi pesticid. [8]

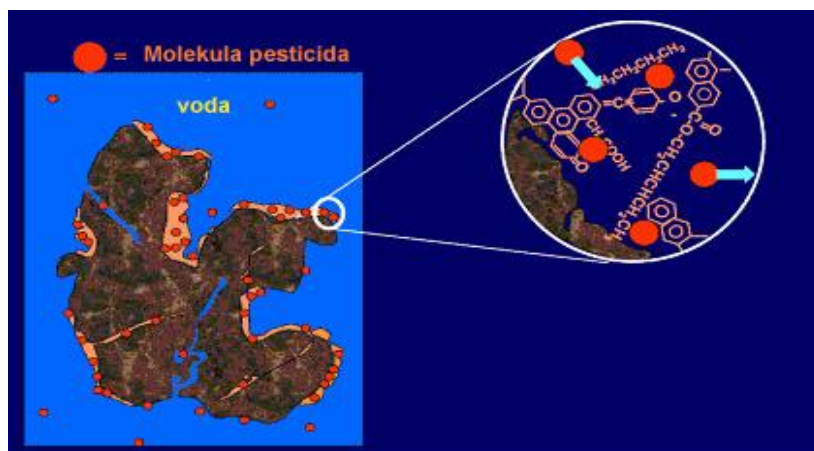
Vrlo mali broj znanstvenih istraživanja je moguće naći u literaturi na temu ponašanja dimetoata u tlu, a niti jedno istraživanje nije provedeno na području Republike Hrvatske. Dimetoat je dopušteno koristiti najviše 2 do 3 puta godišnje ovisno o tretiranoj sorti. Toksičan je za veliki broj korisnih organizama, a njegova dobra topljivost u vodi pospješuje njegovo otjecanje u površinske i podzemne vode koje na taj način onečišćuje. Takav slučaj onečišćenja voda opisan je u Yukatanu gdje su znanstvenici s Tehničkog fakulteta Sveučilišta u Yukatanu [9] proučavali adsorpciju organofosfornih pesticida (među kojima se nalazio i dimetoat) na tropskim tlima u slučaju krškoga krajolika. Promatrani organofosforni pesticidi pronađeni su u podzemnim vodama u koncentracijama većima od 5 µg/L, a zagađenje je

pogoršano krškim vodonosnikom. U procesima sorpcije korištena je tehnika šaržne ravnoteže, dok su pesticidi analizirani ekstrakcijom u čvrstoj fazi te plinskom kromatografijom. Korišteni modeli sorpcije su bili Freundlich, Henry te Langmuir, od kojih je Freundlichov model sorpcije pokazao najbolju povezanost eksperimentalnih podataka. Iz spomenutih razloga potrebno je smanjiti onečišćenje okoliša pesticidima, a preporučena metoda je metoda trostrukog ispiranja ambalaže vodom te njihovo korištenje na udaljenosti većoj od 20 metara od vode.

#### **1.4. Proces sorpcije [2]**

Proces sorpcije ima značajnu funkciju u raspodjeli organskih spojeva i njihovoj bioraspoloživosti u sustavu tlo/voda. Pojam sorpcije obuhvaća dva procesa, adsorpciju i apsorpciju. Adsorpcija se odnosi na promjenu koncentracije određene komponente vodene ili plinovite faze na graničnoj površini faza heterogenog sustava (krutina/tekućina, krutina/plin, tekućina/tekućina, tekućina/plin), dok se apsorpcija odnosi na proces ravnomjerne raspodjele ukupne količine određene komponente tekuće ili plinovite faze u tekuću ili krutu fazu u funkciji otapala. Adsorbat predstavlja tvar koja se adsorbira, a adsorbens fazu na kojoj se odvija adsorpcija. U tome procesu vezanja adsorbata za adsorbens dolazi do kompeticije, pošto u slučaju adsorpcije novih molekula, kod prethodno vezanih molekula dolazi do deadsorpcije ili promjene položaja na površini adsorbensa u svrhu omogućavanja vezanja novih molekula na površinu adsorbensa. Adsorpcija je spontani proces u kojemu će adsorpcija na graničnoj fazi biti moguća samo za one komponente sustava koje smanjuju specifičnu površinsku energiju sustava svojom pojavnošću. Kod apsorpcije ne dolazi do deadsorpcije prethodno sorbiranih molekula niti do kompeticije za vezanje na adsorbens već do prijenosa čestica iz jedne faze u drugu. U konačnici, sorpcija je proces u kojemu dolazi do vezanja određenog sastojka vodene faze na neku krutu fazu (tlo, suspendirane čestice). U slučaju sorpcije, sorbat je tvar koja se koncentrira unutar neke faze te na graničnoj površini

heterogenog sustava, dok je sorbens faza unutar koje i na čijoj površini dolazi do sorpcije (slika 4).



**Slika 4.** Sorpcija molekule pesticida unutar i na površini porozne čestice tla [2]

Ovisno o vrsti veze uspostavljene između sorbata i sorbena, postoje dva osnovna, granična oblika sorpcije:

**1. fizička sorpcija;**

**2. kemijska sorpcija.**

Pri **fizičkoj sorpciji** sile kojima se molekule vežu na površinu krutine nisu jake, a entalpija sorpcije iznosi 2-20 kJ/mol pri egzotermnom procesu. Također treba napomenuti kako ova vrsta sorpcije nije ograničena samo na stvaranje monomolekulskog sloja na površini krutine, već je moguća i sorpcija molekula na stvoreni sloj te translacijsko gibanje po njemu. Fizička sorpcija je naglašenija pri nižim temperaturama kada količina sorbirane tvari ne opada značajno kao u slučaju porasta temperature. Ova vrsta sorpcije prvenstveno ovisi o svojstvima sorbata, a nešto manje o svojstvima sorbena. Brzina sorpcije je velika, ravnoteža se brzo uspostavlja između površine i sorbiranih molekula te je energija aktivacije malena (5 kJ/mol).

**Kemijska sorpcija** ili drugim nazivom kemisorpcija označava proces u kojemu se molekule vežu jačim vezama za površinu krutine od onih u fizičkoj sorpciji te uključuju prijenos

elektrona između sorbata i sorbiranih molekula. Kemisorpcija pri višim temperaturama rezultira povećanjem sorpcije, a količina sorbiranih tvari ovisi o osobinama sorbata i sorbensa. Vrijednosti entalpije sorpcije više su od 20 kJ/mol radi stvaranja jakih lokalnih veza između sorbata i aktivnog centra u sorbensu što vezanim molekulama sorbata onemogućuje kretanje po sorpcijskoj površini. Proces je egzoterman i odvija se sporo, dok je brzina reakcije uočljiva tek pri višim temperaturama pa je i energija aktivacije viša.

Proces suprotan sorpciji je desorpcija. Desorpcija se javlja uslijed otpuštanja molekula sorbata s površine sorbensa te povratkom u prvobitnu fazu. Otpuštanje molekula sorbata omogućeno je primitkom dovoljne količine kinetičke energije koja proizlazi iz toplinskog kretanja molekula sorbata. Opadanjem sorpcije tijekom vremena, desorpcija raste proporcionalno prekrivenosti površine sorbensa s molekulama sorbata te dolazi do uspostavljanja dinamičke ravnoteže zvanom sorpcijska ravnoteža. Uspostavom spomenute ravnoteže, jednak je broj molekula sorbata koji se vežu i onih koji se otpuštaju sa sorbensa u jedinici vremena. Brzina uspostave ove ravnoteže ovisna je o mnoštvu čimbenika poput temperature, pH vrijednosti, prirodi i koncentraciji sorbata te osobinama sorbensa.

#### **1.4.1. Kvantitativan prikaz procesa sorpcije**

Kao najčešći oblik prikaza rezultata koriste se adsorpcijske izoterme, matematički modeli teorijske ili empirijske prirode gdje svaka prikazuje ovisnost sorbirane količine tvari vezane po jedinici mase sorbensa,  $q_{eq}$  (mg/kg) i ravnotežne koncentracije sorbata u vodenoj fazi,  $\gamma_{eq}$  (mg/L) pri konstantnoj temperaturi. Sorpcijske izoterme konstruiraju se na temelju sorpcijskih podataka dobivenih iz određenog sustava sorbens/sorbat u stanju sorpcijske ravnoteže i koriste se u svrhu opisivanja sorpcije organskih mikrozagađivala na odgovarajućim krutim fazama (tlo, sediment).[2]

Giles i suradnici [10] predložili su opći model sorpcijskih izoterma navodeći četiri glavna oblika izoterma koje se i danas koriste (slika 5).

### **1. *C* izoterma**

Kod ove izoterme pravac prolazi kroz ishodište koordinativnoga sustava što znači da je omjer koncentracije sorbata u tekućoj fazi i količine sorbata sorbiranoga na krutoj fazi jednak pri bilo kojoj koncentraciji (slika 5a). Takav omjer zove se distribucijski koeficijent ili koeficijent raspodjele,  $K_D$  (L/kg). *C* izoterma se najčešće koristi za aproksimaciju pri uskom području koncentracija ili pri niskim koncentracijama mikrozađivala, a manje za precizan opis sorpcije.

### **2. *L* izoterma**

Kod ove izoterme omjer između koncentracije sorbata u tekućoj fazi i količine sorbata sorbiranoga na krutoj fazi opada pri porastu koncentracije sorbata u tekućoj fazi čime se dobiva krivulja konkavnoga oblika implicirajući progresivno zasićenje sorbensa (slika 5b). Kod ove izoterme navode se dvije podgrupe:

1. krivulja doseže asimptomatski plato (sorbens ima ograničenu moć sorpcije; Langmuir-ova izoterma),

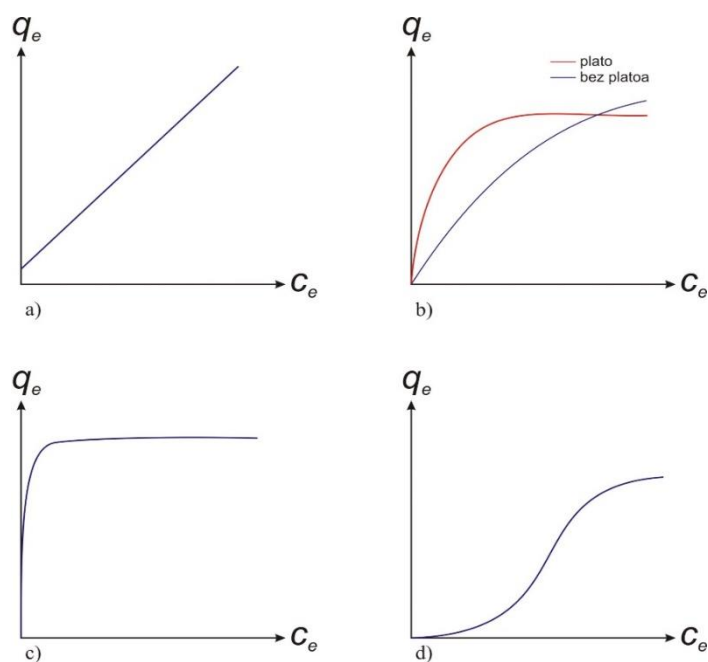
2. krivulja ne doseže plato (sorbens ne pokazuje jasno ograničenje sorpcijskog kapaciteta; Freundlich-ova izoterma).

### **3. *H* izoterma**

Ova izoterma je specifičan slučaj *L* izoterme kod koje je početni nagib jako strm (slika 5c). *H* izoterma je različita od ostalih, zato što sorbat može imati izuzetan afinitet za sorbens prilikom čega se početni nagib ne može razlikovati od beskonačnosti.

#### 4. S izoterma

Ova izoterma je sigmoidalnog oblika te sadrži točku infleksije (slika 5d). Nastaje kao rezultat najmanje dva suprotna mehanizma. Napolarni organski spojevi predstavljaju tipičan slučaj kod kojega imaju nizak afinitet prema glini, no ako je glinena površina prekrivena tim nepolarnim organskim spojevima, druge organske molekule se lakše adsorbiraju. Ovakav slučaj naziva se kooperativna sorpcija, a proučavana je i kod surfaktanata. Kod metalnih kelata, prisustvo topljivog liganda može biti opisano sigmoidalnom krivuljom. Kod niskih koncentracija metala, prisustvo liganda ograničava sorpciju. U slučaju da je ligand zasićen, sorpcija se normalno odvija. Točka infleksije u S izotermi prikazuje koncentraciju pri kojoj sorpcija nadmašuje kompleksaciju.



**Slika 5.** Četiri glavna oblika sorpcijskih izotermi: a) C izoterma, b) L izoterma, c) H izoterma, d) S izoterma [10]

#### 1.4.2. Modeli za opisivanje ravnotežnih reakcija sorpcije organskih mikrozagadivala na česticama tla



### 1.4.2.1. Model ravnotežne raspodjele

Model ravnotežne raspodjele opisan je linearnom izotermom gdje koeficijent proporcionalnosti predstavlja koeficijent raspodjele u sklopu sustava tlo-voda,  $K_D$  (L/kg). [11] Koeficijent raspodjele predstavlja ukupnu mjeru vezanja mikrozagađivala na površinu tla te odnos masenog udjela vezanog sorbata za sorbens i koncentracije sorbata u vodenoj fazi u stanju ravnoteže (1):

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

gdje su:

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

Model ravnotežne raspodjele temelji se na pretpostavci da je organska tvar tla najvažnija faza u sorpciji većine organskih mikrozagađivala te da ispunjava i drugi uvjet da predstavlja relativno homogenu i amorfnu fazu kojom se sorpcija može opisati linearnim sorpcijskim izotermama u velikom rasponu ravnotežnih koncentracija organskog mikrozagađivala u vodenoj fazi. Proces je potpuno reverzibilan i nekompetetivan (organsko mikrozagađivalo koje se nalazi u smjesi ne ulazi u kompeticiju), ukoliko se može opisati modelom ravnotežne raspodjele. [2]

#### 1.4.2.1.1. Koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{oc}$ )

U svrhu usporedbe koeficijenata raspodjele raznih tla s različitim udjelom organske tvari potrebno je izračunati koeficijente raspodjele normalizirane na udio organskog ugljika te se na

taj način dobiva koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ ) prikazan slijedećim izrazom (2):

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

gdje je:

- $f_{OC}$  - udio organskog ugljika u tlu (kg organskog ugljika/kg tla). [2]

Koeficijent  $K_{OC}$  definiran na ovakav način predstavlja konstantu za određeni spoj, točnije karakterizira ga te ima jednake vrijednosti na tlima koja sadrže različiti udio organske tvari. Naime, postoje evidentne razlike u vrijednostima eksperimentalno određenih koeficijenta  $K_{OC}$  na raznim tlima (uključujući i ona istih udjela organske tvari) čime se dolazi do zaključka kako udio i vrsta organske tvari utječu na raspodjelu organskih mikrozagađivala u sustavu tlo-voda. [12]

#### **1.4.2.2. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije**

Sorpcijske izoterme velikog broja organskih mikrozagađivala na organskoj tvari u tlu prikazuju nelinearnost u slučaju mjerenja u širokom spektru koncentracija. Najčešće korišteni modeli za opisivanje nelinearne sorpcije su Freundlichova izoterma i Langmuirova izoterma. [2]

##### **1. Freundlichova izoterma**

Freundlichova sorpcijska izoterma je empirijska jednadžba koja je najčešće korištena za opis procesa sorpcije organskih spojeva na tlu [13] (3):

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

gdje su:

- $q^{\text{sor}}$  - masa mikrozagađivala sorbirana po jedinici mase sorbensa (mg/kg);
- $K_F$  - Freundlichov koeficijent ili faktor kapaciteta (jedinice  $K_F$  ovise o jedinicama u kojima se izražavaju  $q^{\text{sor}}$  i  $\gamma_{\text{eq}}$ );
- $1/n$  - Freundlichov eksponent (koeficijent nelinearnosti).

Freundlichov eksponent  $1/n$  upućuje na energetska heterogenost površine, to jest na raznolikost slobodnih energija potrebnih u svrhu sorpcije organskog mikrozagađivala na raznim dijelovima heterogenog sorbensa. Postoje tri slučaja:

1.  $1/n = 1$ , izoterma je linearna, a slobodna energija sorpcije jednaka pri bilo kojoj koncentraciji sorbata;

2.  $1/n < 1$ , izoterma je konkavna, a slobodna energija sorpcije opada s porastom koncentracije sorbata;

3.  $1/n > 1$ , izoterma je konveksna, a slobodna energija sorpcije raste s porastom koncentracije sorbata.

Freundlichova sorpcijska izoterma se upotrebljava u slučaju energetske nehomogenosti površine sorbensa kada je toplina sorpcije ovisna o stupnju prekrivenosti površine sorbensa sorbatom. Koeficijente  $K_F$  i  $1/n$  moguće je odrediti linearnom regresijom prema slijedećem izrazu (4):

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

ili direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka pomoću jednadžbe (3).

Koeficijent  $K_F$  računa se iz odsjeka dobivenoga pravca, a koeficijent  $1/n$  jednak je vrijednosti nagiba pravca. [2]

## 2. Langmuirova izoterma [14]

Langmuirova izoterma temeljena je na pretpostavci kako je u svakom momentu brzina sorpcije razmjerna preostaloj nepokrivenoj površini, a brzina desorpcije razmjerna već pokrivenoj površini s monomolekularnim slojem. U ravnotežnom stanju, kada su brzine sorpcije i desorpcije jednake upotrebljava se slijedeća jednadžba (5):

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

gdje su:

- $q^{\text{sor}}$  - sorbirana količina sorbata/masa sorbensa (mg/kg);
- $q_{\text{max}}^{\text{sor}}$  - maksimalna sorbirana količina sorbata/masa sorbensa potrebna za formiranje monosloja (mg/kg);
- $\gamma_{\text{eq}}$  - koncentracija sorbata u otopini, masa/volumen (mg/L);
- $K_L^{\text{sor}}$  - konstanta ovisna o entalpiji sorpcije.

Langmuirova izoterma u linearnom obliku može se prikazati slijedećim izrazom (6):

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

Jednadžba (5) podijeljena s  $\gamma_{\text{eq}}$  poprima slijedeći oblik (7):

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

Konstante  $K_L$  i  $q_{\text{max}}$  moguće je odrediti na temelju nagiba pravca. Površine krutih tvari su nepravilnog oblika, stoga različita područja na toj površini imaju različite energije i zato su takve površine većinom heterogene. Na samome početku sorpcije, molekule imaju mogućnost

birati mjesta gdje će formirati najjače veze sa sorbensom, no kako se s vremenom prekrivenost povećava, tako se tvari sorbiraju na energetski nepovoljnija mjesta. Ova pojava označava pad entalpije sorpcije  $\Delta H_{\text{sor}}$  (apsolutna vrijednost topline sorpcije  $q_{\text{sor}}$ ) s prekrivenošću površine krute tvari.

## **2. CILJ ISTRAŽIVANJA**

Proces sorpcije daje uvid u kretanje i zadržavanje organskih mikrozagađivala, odnosno pesticida u okolišu. U tome procesu, vrsta i udio organske tvari najvećim dijelom utječu na proces sorpcije organskih mikrozagađivala u tlu. Ukoliko je pesticid iznimno topljiv u vodi, malim dijelom će se sorbirati na organskoj tvari tla te će prodirati kroz slojeve tla do površinskih i podzemnih voda koje se mogu koristiti za ljudsku potrošnju te na taj način utjecati na zdravlje ljudi. Također, korištenje velikih količina pesticida ne dovodi u opasnost samo onečišćenje voda, već i zagađenja tla, zraka te u konačnici narušavanja homeostaze ekosustava. Cilj ovoga istraživanja bio je ispitati proces sorpcije organskog mikrozagađivala (pesticida dimetoata) na tlima s područja Republike Hrvatske (lokaliteti: Grobnik, Matulji, Međimurje, Otočac) u svrhu proučavanja mehanizma sorpcije, odnosno utjecaja organske tvari na sorpcijsko ponašanje dimetoata.

### **3. MATERIJALI I METODE**



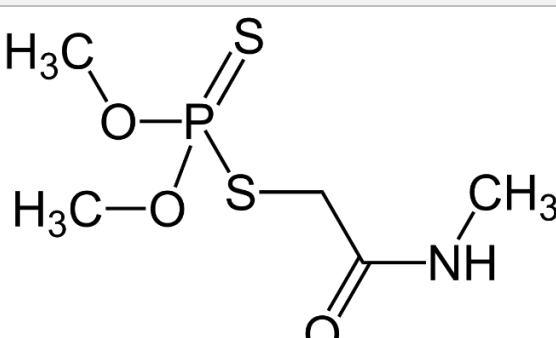
### 3.1. Materijali

#### 3.1.1. Kemikalije

- kalcijev klorid, 99 %, ( $\text{CaCl}_2$ ) Acros Organics, New Jersey, SAD
- natrijev acetat p.a., ( $\text{CH}_3\text{COONa}$ ), Kemika - Zagreb, Hrvatska
- fenolftalein indikator p.a., Kemika-Zagreb, Hrvatska
- natrijev hidroksid p.a., ( $\text{NaOH}$ ), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- kalijev bikromat p.a., ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ), Kemika-Zagreb, Hrvatska
- sumporna kiselina p.a., ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 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
- chromogor 40 p.a., (sadrži 400 g/L dimetoata kao aktivne komponente), Chromos agro, Hrvatska
- dimetoat, analitički standard, 99,9 %, Sigma-Aldrich, Njemačka
- acetonitril za HPLC, ultra gradient grade, J.T.Baker, Nizozemska

### 3.1.2. Standard dimetoat

**Tablica 2.** Fizikalno kemijska svojstva dimetoata

Naziv pesticida	Dimetoat
Kemijski naziv	O,O-dimetil S-(N-metilkarbamoilmetil) ditiofosfat
Strukturna formula	
Molekulska formula	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>3</sub> PS <sub>2</sub>
Molarna masa	229,3 g/mol
Agregatno stanje, boja	Kruto (kristal), bijela
Gustoća	1,31 g/mL
Konstanta prema Henry-evom zakonu pri 25 °C	1,42 x 10 <sup>-6</sup>
Tlak pare pri 25 °C	0,247 mPa
Koeficijent raspodjele organskog mikrozagadivala između vode i OC (K <sub>oc</sub> )	20
Topljivost u vodi pri 21 °C	39,800 mg/L

Pesticid dimetoat pripada skupini organofosforinih insekticida te je njegova primjena široko rasprostranjena u poljoprivredi diljem svijeta radi visoke učinkovitosti i brze razgradnje u okolišu. Dimetoat ima široki spektar djelovanja kod insekata, uključujući: grinje, muhe, cvrčke i lisne uši, kao i rasprostranjenost među velikim brojem kultura: voće, povrće, žitarice, ukrasne biljke, ali isto tako se može koristiti i u nepoljoprivredne svrhe radi održavanja krajolika i strukturalne kontrole štetočina. Razlozi brzog razgradnji u okolišu su dobra topljivost u vodi i slaba postojanost u tlu koji potpomažu otjecanju u površinske vode,

a zatim i prodiranju u podzemne vode, što konačno može rezultirati negativnim učincima po okoliš. Pesticid je u čistom obliku bijeli kristal s mirisom merkaptana. Stabilan je u pH području 2–7 pri sobnoj temperaturi, no nestabilan u alkalnoj sredini. Djelovanje na organizam se manifestira inhibicijom aktivnosti enzima acetilkolinesteraze što dovodi do oštećenja živaca, odnosno u konačnici do smrti. Fotoliza ne predstavlja veliki put razgradnje, ali pri alkalnim uvjetima hidroliza predstavlja veliki put razgradnje. Dimetoat se razgrađuje u anaerobnim uvjetima pomoću mikroorganizama među kojima bakterije koriste dimetoat kao izvor ugljika, a glavni produkt razgradnje je ometoat. Kod velikog broja organizama uočeni su mnogi štetni učinci dimetoata. Kod biljaka su narušeni fotosinteza i rast, kod ptica su uočeni subletalni učinci radi inhibicije aktivnosti enzima u mozgu te su kod morskih organizama uočene promjene u ponašanju tijekom plivanja. [15]

### **3.1.2.1. Standardna otopina dimetoata**

Standardna otopina pesticida dimetoata ( $\gamma = 1000 \text{ mg/L}$ ) dobivena je otapanjem 250  $\mu\text{L}$  tekućega koncentrata za emulziju koji sadrži 400 g/L aktivne komponente dimetoata u acetonitrilu. Standardna otopina dimetoata služila je kao ishodna otopina za pripremu razrjeđenja: 5,0 ; 10,0; 20,0; 40,0; 60,0; 100,0 mg/L, razrjeđivanjem s 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  i naknadno korištena za procese sorpcije dimetoata u uzorcima tla.

U svrhu izrade kalibracijskoga pravca pripravljena je standardna otopina dimetoata (analitički standard, 99,0%, Dr. Ehrenstorfer, Njemačka), otapanjem u acetonitrilu HPLC čistoće. Standardna otopina služila je kao ishodna otopina za pripremu razrjeđenja sa smjesom otapala acetonitril:voda u omjeru 50:50 (V/V), pomoću kojih je izrađen kalibracijski pravac.

### 3.1.4. Uzorci tla

Uzorkovanja 8 uzoraka tla provedena su na četiri lokaliteta: Grobnik (vrt, uzorak GR s koordinatama: 45°20'52,85" S, 14°30'2,55" I), Matulji (dva vrta, uzorak M1 s koordinatama: 45°21'27,24" S, 14°18'19,65" I te uzorak M2 s koordinatama: 45°21'28,09" S, 14°18'18,99" I; bivši vrt, uzorak M3 s koordinatama: 45°21'31,63" S, 14°18'23,75" I; neobrađivano zemljište, uzorak M4 s koordinatama: 45°22'10,75" S, 14°18'37,70" I), Međimurje (oranica, uzorak MEĐ s koordinatama: 46°16'46,34" S, 16°41'31,50" I) i Otočac (dvije oranice, uzorak L1 s koordinatama: 44°56'31,41" S, 15°9'7,71" I te uzorak L2 s koordinatama: 44°56'38,27" S, 15°8'28,39" I). Uzorkovanje je provedeno na način da je iskopano pet rupa dubine 30 cm (površinski sloj tla je prethodno uklonjen) na krajevima parcele te u sredini nakon čega su uzorci pomiješani u svrhu dobivanja reprezentativnoga uzorka. Uzorci su zatim sušeni na zraku, u prostoriji zaštićenoj od atmosferilija, homogenizirani, očišćeni od stranoga materijala (kamenčića, grančica, lišća) (slika 6), prosijani kroz sito otvora 1 mm te čuvani u zrakosuhom stanju i kao takvi spremni za analizu (slika 7).



**Slika 6.** Proces pripreme uzoraka tla za analizu (Romano Karleuša)



**Slika 7.** Uzorci tla pripremljeni za analizu (Romano Karleuša)

### 3.1.3. 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
- **Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (HPLC)**
  - Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti TSP Spectra System s P200 gradijentnom pumpom
  - SCM vakuum membranski degaser
  - Rheodyne injektor 7725i s veličinom petlje 20 µL
  - UV / VIS detektor UV 2000
  - kontroler SN 4000 i ChromQuest programska podrška
  - KOLONA: LUNA, C18, veličina zrna punjenja 5 µm, širine i dužine 4,6 x 250 mm (Phenomenex)

## 3.2. Metode

### 3.2.1. Određivanje aktualne (trenutne) i supstitucijske (izmjenjive) kiselosti tla

Ispitivanje kiselosti tla vršeno je potenciometrijskom metodom uz pomoć pH metra. Aktualna kiselost tla dobivena je mjerenjem u suspenziji tla i super čiste H<sub>2</sub>O, dok je supstitucijska kiselost dobivena mjerenjem u suspenziji tla i 0,01 M CaCl<sub>2</sub>.

Na tehničkoj vagi odvagano je 10 g tla koje je preneseno u Erlenmeyerovu tikvicu volumena 200 mL. Uzorcima je dodano 50 mL destilirane vode, odnosno 50 mL 0,01 M CaCl<sub>2</sub> te su uzorci stavljani na rotacijsku miješalicu. Nakon 30 minuta uzorci su prebačeni u plastične čaše te je vršeno mjerenje pH vrijednosti u suspenzijama tla (1:5 w/V) pH-metrom kalibriranim pomoću standardnih otopina pufera. Za klasifikaciju pH reakcije tla koristi se slijedeća skala pH vrijednosti (klasifikacija prema Thunu) [16]:

- 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.

### 3.2.2. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla (HK)

Hidrolitička kiselost tla (HK) utvrđuje se metodom neutralizacije tla s višebaznim solima te kod iste pH vrijednosti sredine ne dolazi do izmjene H<sup>+</sup> iona lužinama.

Na tehničkoj vagi odvagano je 20 g tla kojemu je dodano 50 mL 1 M CH<sub>3</sub>COONa te su uzorci stavljani na rotacijsku miješalicu 1 sat. Uzorci su filtrirani te je 10 mL filtrata preneseno u Erlenmeyerove tikvice volumena 25 mL, u koje je dodano 1-2 kapi fenolftaleina, nakon čega

su uzorci ugriyani do vrenja u svrhu uklanjanja CO<sub>2</sub> i vrući titrirani s 0,1 M NaOH do pojave crvene boje. Hidrolitička kiselost izračunata je pomoću izraza:

$$\mathbf{HK = (a \times k \times 10 \times 1,75)/m \text{ (cmol (+)/kg tla)}, \quad [2]}$$

Gdje su:

- a - utrošak 0,1 M NaOH,
- k – faktor lužine,
- m – alikvotna masa tla,
- 1,75 – popravak za nezamjenjene H<sup>+</sup> ione.

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

Za određivanje sadržaja humusa u tlu korištena je bikromatna metoda pomoću koje je mokrim spaljivanjem organske tvari određen postotak humusa u tlu.

Na tehničkoj vagi odvagano je 0,5 g tla kojemu je dodano 30 mL 0,33 M otopine K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i 20 mL koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dobivena vruća smjesa stavljena je u sušionik na temperaturu od 120 °C tijekom 60 minuta. Nakon toga, uzorci su ohlađeni te je u svaki uzorak dodano po 80 mL destilirane vode. Nakon 24 sata izvršeno je spektrofotometrijsko mjerenje na valnoj duljini od 585 nm, a rezultat je izražen u obliku postotka (%). Kalibracijski pravac na *x* koordinati sadrži postotak humusa, a na *y* koordinati apsorbanciju svakog pojedinog standarda. Radni standardi pripremljeni su s 0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5 i 2,0 mL 10% C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> x H<sub>2</sub>O.



**Tablica 3.** Standardne otopine glukoze za izradu kalibracijskog pravca

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	3,44
7	0,75	3	5,17
8	1	4	6,88
9	1,5	6	10,34
10	2	8	13,76

\*C - organski ugljik

Na osnovu količine humusa tla se mogu svrstati u sljedeće kategorije: ( klasifikacija po Gračaninu) [17] :

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

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

Na tehničkoj vagi odvagane su različite mase tla s obzirom na udio organske tvari u tlu na način da je odvagano: 5 g tla ukoliko je udio humusa > 3%, 7 g tla ukoliko je udio humusa 2-3%, 10 g tla ukoliko je udio humusa 1-2%. Odvagano tlo prebačeno je u Erlenmeyerove tikvice te je dodano 100 mL smjese 0,1 M Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> x 10 H<sub>2</sub>O 0,1 M NaOH. Tikvica je zatim začepljena gumenim čepom, sadržaj je dobro promiješan i ostavljen 16–18 sati. Nakon toga suspenzija je promiješana te filtrirana najprije preko Büchnerovog lijevka uz pomoć vakuum

pumpe i kvalitativnog filter papira, a zatim i preko staklenog lijevka uz korištenje dvostrukog filter papira te centrifugirana na 4500 okr/min, 15 minuta na 20 °C.

#### **3.3.4.1. Određivanje ukupnog ugljika u ekstraktu**

Erlenmeyerove tikvice izvagane su na analitičkoj vagi. Iz suspenzije je otpipetirano 5 mL filtrata, nakon čega je u tikvicu dodano 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pojave mutnoće i taloga (pH 7) te je sadržaj isparen do suha u sušioniku. Nakon sušenja tikvice su ohlađene i ponovno vagane na analitičkoj vagi. Određivanje ugljika izvršeno spektrofotometrijski bikromatnom metodom.

#### **3.2.4.2. Određivanje ugljika u huminskim kiselinama**

Iz suspenzije je otpipetirano 25 mL filtrata, nakon čega je u Erlenmeyerove tikvice volumena 25 mL dodano koncentrirane H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> do pojave mutnoće i taloga (pH 2-3). Sadržaj je zatim stavljen u sušionik na 100 °C 30 minuta, ohlađen i ostavljen do idućeg dana u svrhu potpunog taloženja huminskih kiselina. Fitiranje je izvršeno preko filter papira plave trake navlaženog s 0,05 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> koji je zatim ispiran sve do prestanka pojave žute boje u filtratu. Filtrat je zanemaren, a talog je otapan vrućom 0,05 M NaOH. Sadržaj je zatim prebačen u odmjernu tikvicu volumena 100 mL. Odmjerna tikvica je ohlađena i nadopunjena do oznake destiliranom vodom. Erlenmeyerove tikvice volumena 250 mL izvagane su na analitičkoj vagi, nakon čega je u njih otpipetirano 15 mL filtrata. Uzorak je zatim uparen do suha u sušioniku na temperaturi od 120 °C, 60 minuta. Određivanje ugljika izvršeno je bikromatnom metodom.

#### **3.2.4.3. Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama**

Udio ugljika u fulvinskim kiselinama izračunat je iz razlike ukupnog ugljika u ekstraktu i ugljika u huminskim kiselinama.

### 3.2.5. Priroda građe huminskih kiselina

Prema metodi Kononove i Bjelčikove kod izdvojenih huminskih kiselina smjesom  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \times 10 \text{ H}_2\text{O}$  i  $\text{NaOH}$  izvršeno je spektrofotometrijsko mjerenje na valnim duljinama od 465 nm i 665 nm. Na temelju omjera apsorbancija na tim valnim duljinama ( $A_{465}:A_{665}$ ) za različite tipove tala metoda po Kononovoj i Bjelčikovoj navodi sljedeće [18]:

- 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 suptropa oko 5.

### 3.2.6. Određivanje sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat

Na tehničkoj vagi odvagano je po 5 g tla u duplikatu u polipropilenske Falcon kivete za centrifugiranje volumena 50 mL te je dodano po 25 mL 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  odgovarajuće koncentracije dimetoata prethodno pripravljenog iz standardne otopine dimetoata. Uzorci su zatim homogenizirani i ostavljeni na rotacijskoj miješalici 24 sata. Promiješani uzorci su zatim centrifugirani na 4500 okr/min, 32 minute na 20 °C te dekantirani i filtrirani kroz celulozni filter veličine pora 0,45  $\mu\text{m}$ . Tako pripremljeni uzorci analizirani su tekućinskim kromatografom visoke djelotvornosti (HPLC) u svrhu određivanja sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat. Sorpcijski udio dimetoata izračunat je prema sljedećem izrazu:

$$q^{\text{sor}} = \frac{(y_i - y_{eq}) \times V}{m} \quad [18]$$

gdje su:

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

### 3.2.7. Kromatografska analiza dimetoata

Za kromatografsku analizu (od prethodno pripremljenih 1 mL uzorka) injekcijskom špricom uzeto je 20  $\mu\text{L}$  uzorka iz koje je uklonjen zrak, nakon čega je uzorak unesen u LOOP injektor i okretanjem ventila pušten u petlju te nošen pokretnom fazom načinjenom od smjese otapala acetonitril:voda (50:50, V/V). Analiza je vršena pri slijedećim uvjetima: protokom kroz kolonu od 1,00 mL/min, valnoj duljini od 200 nm, tlaku od 321 bar te temperaturi od 25 °C, a vrijeme analize iznosilo je 5 minuta. Rezultat analize je kromatogram na temelju kojega su očitane vrijednosti vremena zadržavanja i površine ispod pika za svaki uzorak. Koncentracija dimetoata određena je pomoću kalibracijskog pravca standardnih otopina dimetoata.

### 3.2.8. Statistička analiza podataka

Dobiveni rezultati prikazani su u obliku intervala pouzdanosti oko aritmetičke sredine. Statistička usporedba vrijednosti određenih parametara izvršena je pomoću programske podrške Statistica<sup>®</sup> 12.0 (StarSoft, Tulsa, SAD) uz korištenje metode generalne regresije i neparametrijskog testa Kendall-Tau, a granica pouzdanosti iznosila je 5 % ( $p < 0,05$ ).

Sorpcijsko testiranje provedeno je pomoću programske podrške Wolfram Research Mathematica<sup>®</sup> 7,0 (WolframResearch Co., Illinois, SAD) uz uporabu parametara koeficijenta determinacije ( $R^2$ ), korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (SRMSE) i hi-kvadrat testa ( $\chi^2$  testa)

## **4. REZULTATI I RASPRAVA**

#### 4.1. Aktualna, supstitucijska i hidrolitička kiselost tla

Aktualna kiselost tla mjerena je u suspenziji tla i super čiste H<sub>2</sub>O, dok je supstitucijska kiselost mjerena u suspenziji tla i 0,01 M CaCl<sub>2</sub>. Hidrolitička kiselost je aktivirana s CH<sub>3</sub>COONa što rezultira nastankom CH<sub>3</sub>COOH čija se količina zatim utvrđuje titracijom. Dobiveni rezultati za aktualnu, supstitucijsku i hidrolitičku kiselost prikazani su u tablici 4.

**Tablica 4.** Dobiveni rezultati kiselosti tla (aktualna, supstitucijska i hidrolitička kiselost)

Oznaka uzorka tla	pH u H <sub>2</sub> O	pH u CaCl <sub>2</sub>	HK (cmol/kg)
<b>GR</b>	7,03 (± 0,19)	6,57 (± 0,03)	13,21 (± 0,02)
<b>M1</b>	7,10 (± 0,09)	6,44 (± 0,00)	11,06 (± 0,03)
<b>M2</b>	7,11 (± 0,04)	6,42 (± 0,02)	13,22 (± 0,04)
<b>M3</b>	7,39 (± 0,03)	6,62 (± 0,12)	8,67 (± 0,02)
<b>M4</b>	7,40 (± 0,03)	6,76 (± 0,04)	4,49 (± 0,02)
<b>MED</b>	7,01 (± 0,08)	6,51 (± 0,01)	3,74 (± 0,01)
<b>L1</b>	6,73 (± 0,09)	6,21 (± 0,01)	27,51 (± 0,01)
<b>L2</b>	7,31 (± 0,04)	6,54 (± 0,01)	2,84 (± 0,02)

\*HK - hidrolitička kiselost

Ispitivanje reakcije tla (izražena kao pH vrijednost) predstavlja jednu od temeljnih analiza tla. Pomoću navedene analize moguće je procijeniti plodnost tla te izračunati gnojidbene preporuke. [19] Klasifikacijom prema Thunu, tla čija je pH vrijednost manja od 4,5 obilježavaju jako kiselu reakciju, između 4,5 i 5,5 kiselu reakciju, između 5,5 i 6,5 slabo kiselu reakciju, između 6,5 i 7,2 neutralnu reakciju te iznad 7,2 alkalnu reakciju.

Aktualna kiselost rezultat je prisustva slobodnih iona, ponajviše H<sup>+</sup>, Al<sup>3+</sup> te OH<sup>-</sup> iona.

Izmjenjiva kiselost diktirana je prisustvom H<sup>+</sup> iona te dijelom iona željeza i aluminijskih, pri čemu dolazi do izmjene sa sorpcijskog kompleksa djelovanjem neutralnih soli. Ukazuje na stanje sorpcijskog kompleksa i uvjete koji značajno određuju hranidbena svojstva tla.

Srednja vrijednost aktualne kiselosti analiziranih tala iznosila je 7,14, gdje je najnižu pH vrijednost imao uzorak L1 6,73 (± 0,09), a najvišu pH vrijednost je imao uzorak M4 7,40 (± 0,03). Srednja vrijednost supstitucijske kiselosti analiziranih tla iznosila je 6,51, gdje je

najnižu pH vrijednost imao uzorak L1 6,21 ( $\pm 0,01$ ), a najvišu pH vrijednost je imao uzorak M4 6,76 ( $\pm 0,04$ ). S obzirom na klasifikaciju prema Thunu, tla variraju između neutralne i slabo alkalne reakcije. Usporedbe radi, u istraživanju provedenom u svih pet županija istočnog dijela Republike Hrvatske tijekom 13 godina [19], srednja vrijednost aktualne kiselosti analiziranih tla iznosila je 6,45 kod uzoraka tla za preporuke gnojidbe jednogodišnjih kultura te 6,41 i 6,66 kod uzoraka tla za preporuke gnojidbe višegodišnjih kultura uzetih s različite dubine tla (pH vrijednost 6,41 se odnosi na dubinu od 0 - 30 cm, a pH vrijednost 6,66 se odnosi na dubinu od 30-60 cm), dok je srednja vrijednost supstitucijske kiselosti analiziranih tala iznosila 5,67 kod uzoraka tla za preporuke gnojidbe jednogodišnjih kultura te 5,59 i 5,80 kod uzoraka tla za preporuke gnojidbe višegodišnjih kultura uzetih s različite dubine (pH vrijednost 5,59 odnosi se na dubinu od 0-30 cm, a pH vrijednost 5,80 odnosi se na dubinu od 30-60 cm). Srednje vrijednosti kiselosti tla ukazuju na slabo kiselu i neutralnu reakciju te pokazuju znatno niže vrijednosti što može biti posljedica intenzivnije obrade zemlje te korištenja gnojiva u velikim količinama.

Hidrolitička kiselost tla nastaje tijekom neutralizacije tla s višebaznim mineralnim kiselinama, tijekom čega unutar iste pH vrijednosti medija ne dolazi do zamjene svih vodikovih atoma lužinama. Titracijom s lužinama, odnosno kiselinama se određuje ukupna kiselost ili alkalnost tla.

Najčešća primjena određivanja hidrolitičke kiselosti tla je pri utvrđivanju potreba za kalcizacijom (podizanje pH vrijednosti tla) ili kod potrebe za poznavanjem ukupne potencijalne kiselosti tla. [20]

Srednja vrijednost hidrolitičke kiselosti analiziranih tala iznosila je 10,59 cmol/kg, gdje je najnižu vrijednost imao uzorak MEĐ 3,74 ( $\pm 0,01$ ) cmol/kg, a najvišu vrijednost je imao uzorak L1 27,51 ( $\pm 0,01$ ) cmol/kg.

Reakcija tla utječe na razne fizikalne i kemijske procese u tlu te na raspoloživost hranjiva biljkama, čija je optimalna pH vrijednost u rasponu od 6,5-7,2. Takva slabo kisela do neutralna reakcija tla je najpogodnija za dostupnost hranjiva kod većine usjeva te u konačnici dovodi do boljeg rasta biljke. U slučaju da se pH vrijednost tla ne nalazi u području optimalne pH vrijednosti tla, dolazi do poremećaja mineralne ishrane biljaka. [19] Tada niska pH vrijednost tla uzrokuje nedostatak kalcija i magnezija, toksičnost aluminija i/ili mangana, smanjenu raspoloživost fosfora, nekrozu lišća i plodova, usporeni rast biljaka i drugo. Nadalje, visoka pH vrijednost tla dovodi do problema dostupnosti mikroelemenata (Fe, Mn, Zn, Cu, B) i fosfora, ubrzane razgradnje organske tvari te pada udjela humusa.[21].

Kod kiselih tala plodnost se može povećati kalcizacijom. U ovome postupku se najčešće koristi kalcijev karbonat iz dvojakih razloga, ekonomske isplativosti i efekta na rast bilja. Tla kod kojih je pH vrijednost izmjenjive kiselosti veća od 5,5 ne treba kalcizirati. Ukoliko je ta vrijednost manja od 4,5, kalcizacija je neophodna, a ukoliko se nalazi unutar vrijednosti 4,5 i 5,5 potreba za kalcizacijom je umjerena. [20]



## 4.2. Organska tvar tla

Određivanje sastava humusa provedeno je metodom Kononove i Bjelčikove, određivanjem ukupnog ugljika u huminskim tvarima, a zatim i udjela ugljika u huminskim i fulvinskim kiselinama. Dobiveni rezultati udjela organske tvari i sastava humusa prikazani su u tablici 5.

Organska tvar tla (humus) sastoji se od ostataka organizama koji razgrađeni pridonose povećanju sadržaja ugljika u tlu koji zatim ulazi u ciklus kruženja ugljika tvoreći iznova nove organske spojeve u tlu. Služi kao stanište mnogim organizmima, izvor je hranjivih tvari biljkama te ima veliki utjecaj na fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla. Kompleksna struktura humusa ne može biti iskorištena kao izvor energije od strane velikoga broja mikroorganizama te iz toga razloga ostaje duže vrijeme u tlu. Proteini, aminokiseline, šećer i škrob su ne-humusne komponente koje predstavljaju aktivnu komponentu organske tvari tla koja se lako razgradi. Na aktivne komponente organske tvari tla uvelike utječu vremenski uvjeti, vlaga u tlu, stupanj rasta vegetacije, dodavanje organskih ostataka te obrada tla. Ova komponenta predstavlja glavni izvor energije različitih organizama tla. [22]

Klasifikacijom po Gračaninu, tla koja sadrže manje od 1% humusa u tlu ubrajaju se u vrlo slabo humozna tla, između 1 i 3% slabo humozna, između 3 i 5% dosta humozna, između 5 i 10% jako humozna i više od 10% vrlo jako humozna. Sukladno klasifikaciji po Gračaninu, uzorci MED (% C = 1,21), M3 (% C = 1,75), L1 (% C = 1,94), M4 (% C = 2,08), M2 (% C = 2,44) i M1 (% C = 2,50) pripadaju slabo humoznim tlima, a uzorci GR (% C = 3,45) i L2 (% C = 3,47) pripadaju dosta humoznim tlima. Gumze [20] je za istraživanje provedeno na području sjeveroistočne Hrvatske dobio vrijednosti sadržaja humusa u tlu u rasponu od 1,174-1,774% te takva tla pripadaju slabo humoznim tlima. Bensa i suradnici [23] su u istraživanju provedenome na 30 uzoraka uzorkovanih s područja u blizini Bjelovara i Zagreba imali za cilj utvrditi utjecaj načina uporabe zemljišta na količinu i sastav humusa površinskog sloja

pseudogleja na zaravni. Količina humusa nalazila se u rasponu od 3,10-3,52% za šumska tla te u rasponu od 2,52-3,08% za oranična tla. Prema količini humusa u tlu, šumska tla pripadaju dosta humoznim tlima, dok oranična tla pripadaju graničnom slučaju slabo humoznih i dosta humoznih tla ovisno o uzorcima. Uzrok manjih količina organske tvari u tlu prvenstveno je posljedica intenzivnije obrade tla. Istraživanja uzeta za usporedbu pokazuju kako istočni dio Republike Hrvatske ima najmanje vrijednosti organske tvari u tlu za razliku od drugih dijelova, a razlog tome je učestalija i intenzivnija obrada tla, zbog čega dolazi do zbijanja površinskog sloja tla i u konačnici do smanjenja količine organske tvari u tlu.

Huminske kiseline su središnja grupa humusnih tvari koje imaju važan utjecaj na svojstva i dinamiku plodnosti tla (sorpiranje i držanje vode, rezerva biogenih elemenata, sadrži stimulatore rasta i antibiotike). Fulvo kiseline stvaraju kompleksne spojeve od kojih su značajniji oni sa Al i Fe čime dolazi do pojačanja procesa trošenja u tlu, ali i migracije spomenutih metala. Humini su prema procesima u tlu i svojstvima od većega značenja za tlo inertni.

Prema dobivenim podacima za postotak ugljika (% C) u huminskim kiselinama vrijednosti su bile u rasponu od 0,07-0,13%, dok su prema dobivenim podacima za postotak ugljika (% C) u fulvinskim kiselinama vrijednosti bile u rasponu od 0,16-0,31%. Dobiveni rezultati upućuju na veći udio fulvinskih kiselina s obzirom na huminske kiseline.

Kod izdvojenih huminskih kiselina metodom Kononove i Bjelčikove, određen je omjer apsorbanacija pri valnim duljinama na 465 nm i 665 nm. Dobivene vrijednosti omjera  $A_{465}:A_{665}$  nalazile su se u rasponu od 4,10-6,25 te pokazuju kako u građi huminskih kiselina uglavnom prevladavaju ciklički spojevi. Bensa i suradnici [23] su također imali veći udio fulvinskih kiselina u odnosu na huminske kiseline što je i potvrđeno odnosom  $A_{465}:A_{665}$  čije

su se vrijednosti nalazile u rasponu od 7,23-7,49 za šumska tla, odnosno 6,23-6,33 za oranična tla.

**Tablica 5.** Dobiveni rezultati 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 tla	Omjer
Oznaka uzorka tla	mg OC	% C	mg OC	% na bazi tla	% C	mg OC	% na bazi tla	% na bazi C u tlu	% C	% C	% C	A <sub>465</sub> :A <sub>665</sub>
<b>GR</b>	15,69	3,45	3,10	1,24	0,34	0,77	0,41	11,90	0,08	0,26	3,11	4,73
<b>M1</b>	13,44	2,90	3,58	1,02	0,39	1,22	0,47	16,10	0,13	0,26	2,50	5,07
<b>M2</b>	11,09	2,44	2,94	0,84	0,32	0,64	0,24	10,02	0,07	0,25	2,16	6,25
<b>M3</b>	7,94	1,75	3,26	0,65	0,36	0,85	0,23	13,01	0,09	0,27	1,39	4,77
<b>M4</b>	9,63	2,08	2,49	0,71	0,27	0,80	0,30	14,66	0,09	0,19	1,80	4,58
<b>MED</b>	5,61	1,21	2,25	0,45	0,25	0,80	0,21	17,54	0,09	0,16	0,96	4,10
<b>L1</b>	9,16	1,94	3,92	0,78	0,43	1,09	0,29	14,99	0,12	0,31	1,51	5,09
<b>L2</b>	16,43	3,47	3,47	1,38	0,38	0,85	0,45	12,98	0,09	0,29	3,09	5,43

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

### 4.3. Sorpcijski kapacitet tla za dimetoat

Procjena sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat provedena je pomoću tri modela: Modelom ravnotežne raspodjele te Freundlichovim i Langmuirovim modelom koji pripadaju modelima za opisivanje nelinearne sorpcije. Korelacija eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti prema modelima ustanovljena je korištenjem statističkih parametara: koeficijenta determinacije ( $R^2$ ), koeficijenta varijacije korijena srednjeg kvadratnog odstupanja (SRMSE) te pogreške  $\chi^2$  testa.

Pet uzoraka tla je korišteno za utvrđivanje utjecaja organske tvari tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata (GR, M1, M2, MEĐ, L1) od početnih osam uzoraka koji su korišteni u analizama karakteristika tla radi velike sličnosti u dobivenim rezultatima. Dobiveni rezultati sorpcijskih koeficijenata ( $K_F$ ,  $K_L$ ,  $K_D$ ) s pripadajućim korelacijskim koeficijentima testiranih modela ( $R^2$ ,  $\chi^2$ , SRMSE) dimetoata za analizirana tla prikazani su u tablici 6.

Vrijednosti koeficijenta determinacije pokazuju veće vrijednosti kod Freundlichovog modela, nego kod Langmuirovog modela za opis procesa sorpcije i modela ravnotežne raspodjele te upućuju kako je Freundlichov model prikladniji za utvrđivanje sorpcijskog kapaciteta dimetoata kod analiziranih uzoraka tla. Iako vrijednost  $R^2$  nije najmjerodavniji parametar za opis procesa sorpcije, parametri pogreške  $\chi^2$  testa te SRMSE to dokazuju. Tako se kod Freundlichovog modela vrijednosti  $R^2$  nalaze u rasponu od 0,9939 - 0,9983, vrijednosti pogreške  $\chi^2$  testa u rasponu od 2,91 - 7,81 te vrijednosti SRMSE u rasponu od 0,035 - 0,095, dok se kod Langmuirovog modela vrijednosti  $R^2$  nalaze u rasponu od 0,9578 - 0,9953, vrijednosti pogreške  $\chi^2$  testa u rasponu od 3,79 - 12,97 te SRMSE u rasponu od 0,057 - 0,179, a kod modela ravnotežne raspodjele vrijednosti  $R^2$  se nalaze u rasponu od 0,8786 - 0,9901.

Freundlichov koeficijent ( $K_F$ ) predstavlja koeficijent kapaciteta, dok koeficijent  $1/n$  predstavlja koeficijent nelinearnosti sorpcije. Vrijednost koeficijenta  $1/n$  odstupa od linearnosti za 40,19 % kod uzorka M1 (0,5981), za 44,06 % kod uzorka MEĐ (1,4406) te za

12,42 % kod uzorka L1 (0,8758). Uzorci GR (0,9749) i M2 (1,0566) imaju zanemarivo odstupanje od linearnosti (vrijednosti koeficijenta  $1/n$  su približne 1) te su izoterme linearnoga oblika.

Vrijednosti koeficijenta  $K_F$  nalazile su se u rasponu od 0,20-6,91 (mg/kg) (mg/L)<sup>1/n</sup>. Najveća vrijednost koeficijenta  $K_F$  dobivena je kod uzorka MEĐ (6,91 (mg/kg) (mg/L)<sup>1/n</sup>), dok je najmanja vrijednost koeficijenta  $K_F$  dobivena kod uzorka M1 (0,20 (mg/kg) (mg/L)<sup>1/n</sup>)

**Tablica 6.** Dobiveni rezultati sorpcijskih koeficijenata ( $K_F$ ,  $K_L$ ,  $K_D$ ) s pripadajućim korelacijskim koeficijentima testiranih modela ( $R^2$ ,  $\chi^2$ , SRMSE) dimetoata za analizirana tla

Oznaka uzorka tla	Freundlichova izoterma					Langmuirova izoterma					Model ravnotežne raspodjele	
	$K_F / (\text{mg/kg}) (\text{mg/L})^{1/n}$	1/n	$R^2$	$\chi^2$	SRMSE	$K_L / (\text{L/mg})$	$q_{\text{max}} / (\text{mg/kg})$	$R^2$	$\chi^2$	SRMSE	$K_D / (\text{L/kg})$	$R^2$
<b>GR</b>	2,49	0,9749	0,9954	4,58	0,056	14,44	0,1905	0,9953	4,64	0,057	2,73	0,9901
<b>M1</b>	0,20	0,5981	0,9971	3,38	0,047	108,69	0,0256	0,9578	12,97	0,179	2,78	0,9169
<b>M2</b>	4,29	1,0566	0,9939	3,59	0,089	20,63	0,1692	0,9932	3,79	0,094	3,49	0,9838
<b>MED</b>	6,91	1,4406	0,9850	7,81	0,095	0,12	14,474	0,9753	10,02	0,122	2,03	0,8786
<b>L1</b>	2,37	0,8758	0,9983	2,91	0,035	78,59	0,0512	0,9947	5,05	0,062	4,02	0,9883

Ovisnost mase dimetoata sorbiranog po jedinici mase tla (sorbensa) o ravnotežnoj koncentraciji dimetoata u vodenoj fazi prikazana je sorpcijskim izotermama na slikama 8 a), b), c), d) i e).

Točke predstavljaju eksperimentalno dobivene vrijednosti, dok pune linije predstavljaju slaganje podataka s Freundlichovim modelom opisa sorpcije.

Sorpcijske izoterme služe za opis sorpcije organskog mikrozagađivala na tlu. Oblik krivulje daje informaciju o mehanizmu sorpcije. Sorpcijske izoterme su bile *C* oblika kod uzoraka GR, M2 i L1, *L* oblika kod uzorka MEĐ te *S* oblika kod uzorka M1.

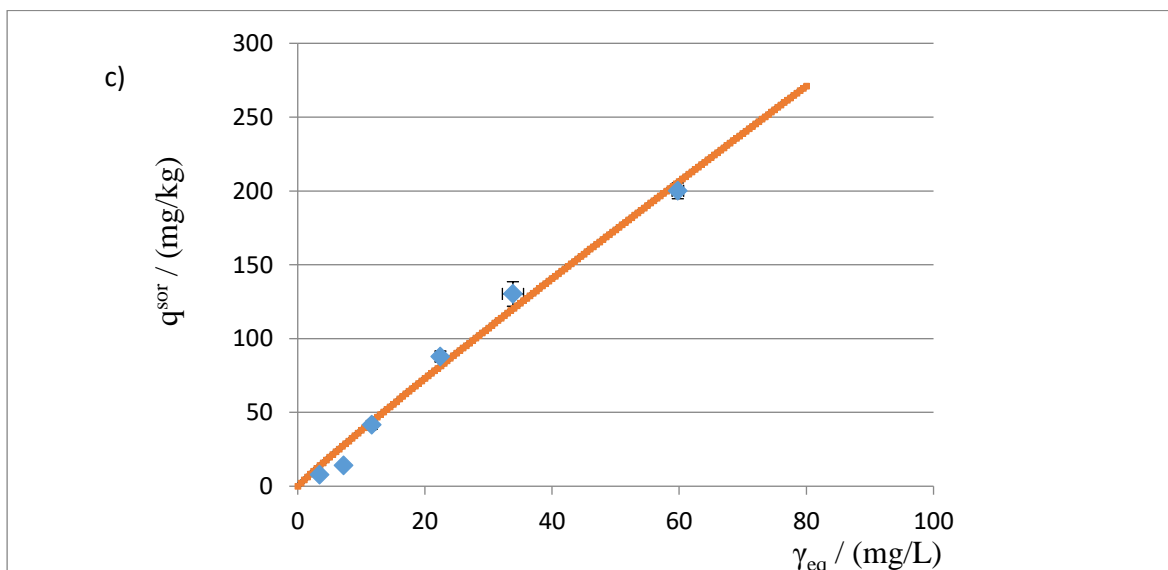
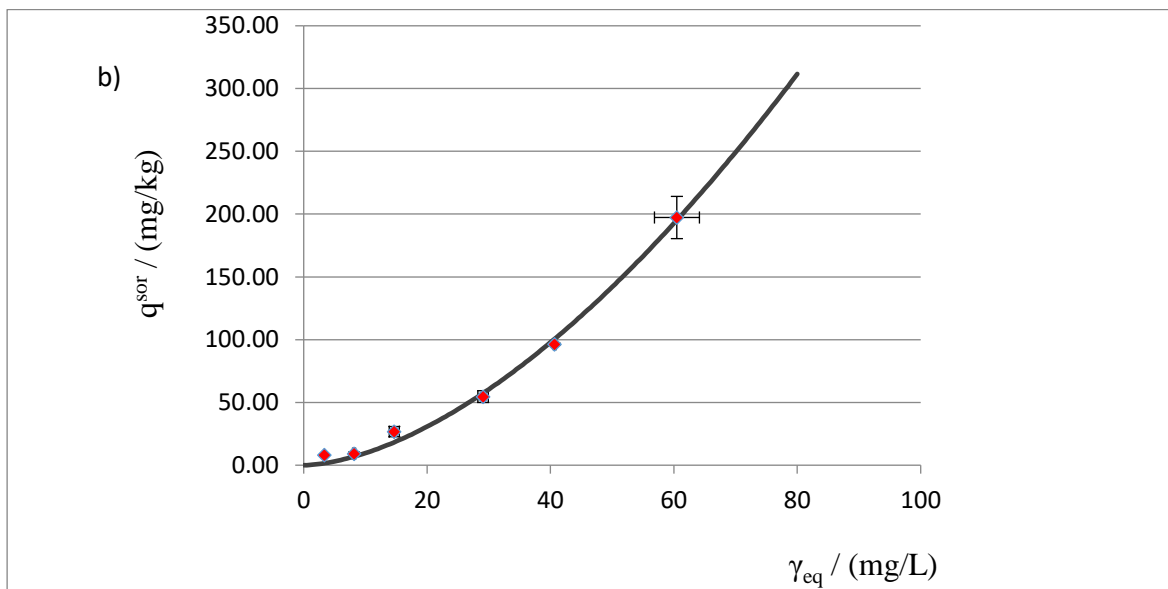
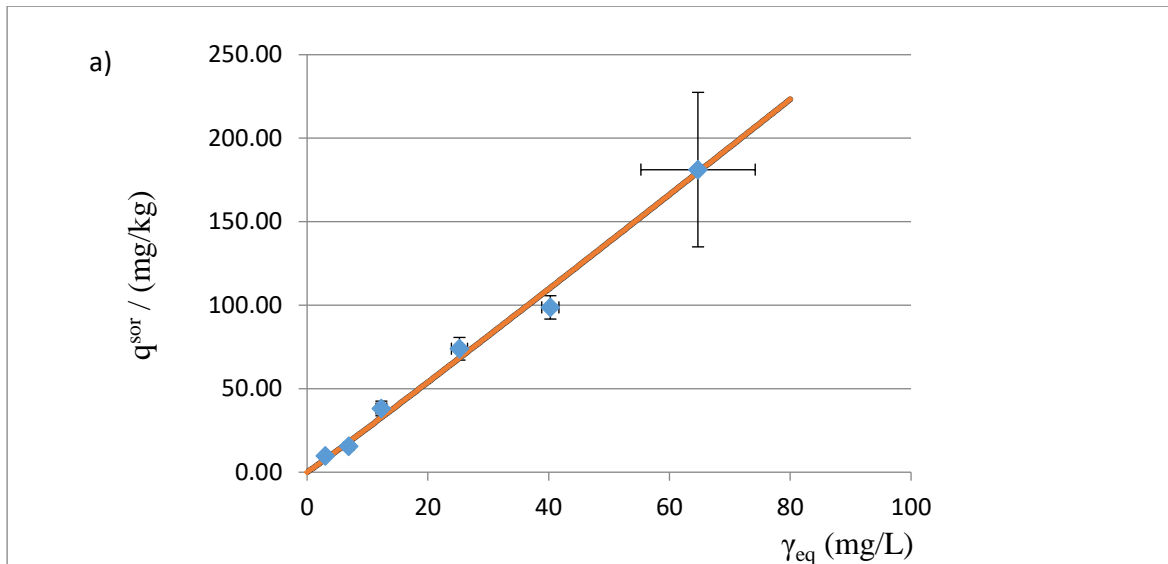
Sorpcijske izoterme *C* oblika karakterizirane su pravcem koji prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava što znači da je omjer količine sorbiranog dimetoata u tlu i njegove koncentracije u tekućoj fazi jednak pri bilo kojoj koncentraciji te predstavlja distribucijski koeficijent ili koeficijent raspodjele  $K_D$  (L/kg) koji je manje precizan za opis procesa sorpcije. Sorpcijska izoterma *L* oblika karakterizirana je padom omjera sorbirane količine dimetoata u tlu i njegove koncentracije u tekućoj fazi pri porastu koncentracije dimetoata u otopini. Dobivena je izoterma konkavnoga oblika koja implicira postepeno zasićenje sorbensa te ne doseže plato, odnosno ne pokazuje jasno ograničenje sorpcijskog kapaciteta. Sorpcijska izoterma *S* oblika karakterizirana je sigmoidalnim oblikom te točkom infleksije. Nastala je kao rezultat najmanje dva suprotna mehanizma te upućuje na slabi afinitet dimetoata prema tlu pri nižim koncentracijama dimetoata u otopini. Točka infleksije prikazuje koncentraciju pri kojoj je sorpcija nadmašila kompleksaciju.

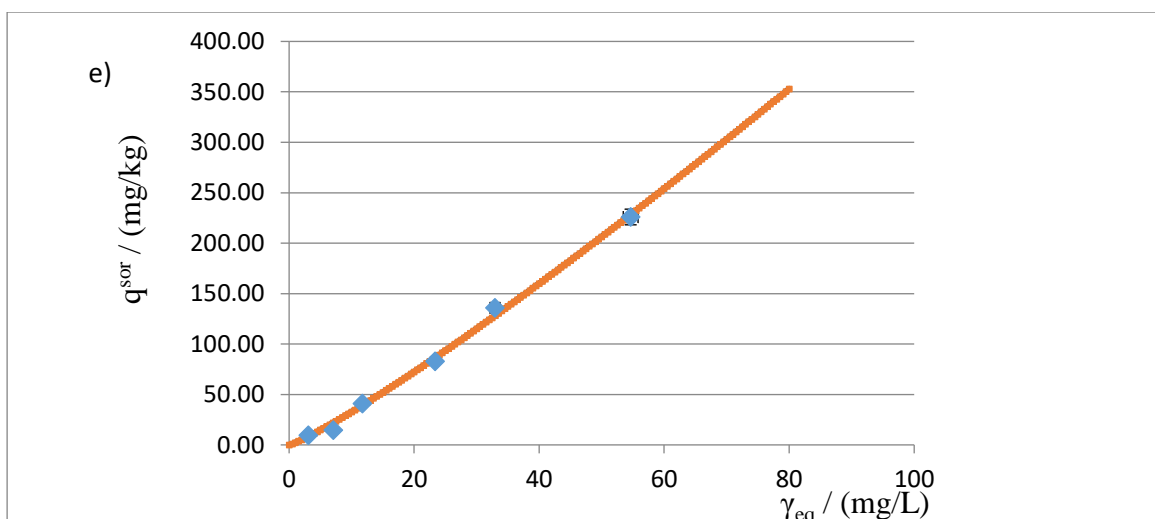
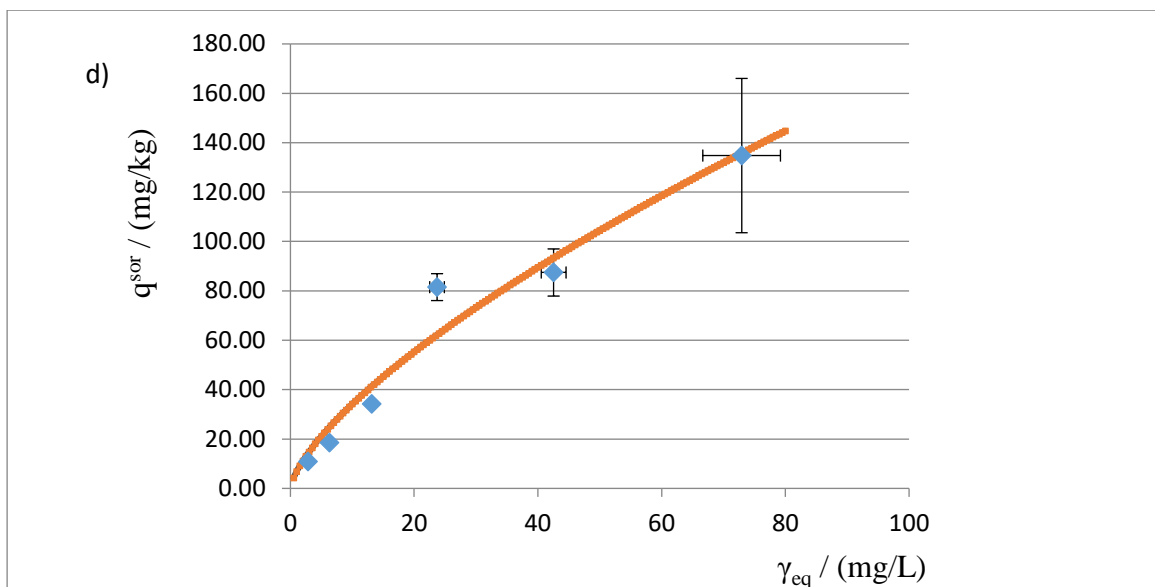
Valverde - García i suradnici [24] su proveli istraživanje u kojemu su proučavali sorpciju dimetoata na tlima Almerije u Španjolskoj. Sorpcijske izoterme su bile *L* oblika, a vrijednosti  $K_F$  koeficijenta su bile u rasponu od 1,06-8,95 (mg/kg) (mg/L)<sup>1/n</sup>. S obzirom na korelaciju



sorpcijskih parametara i karakteristika tla, došli su do zaključka kako je sorpcija dimetoata uvjetovana ponajviše specifičnom površinom i kationskim izmjenjivačkim kapacitetom.

Sorpcijske izoterme uzoraka M1 i MEĐ prikazuju odstupanja od linearnosti. Kod uzorka M1 je došlo do odstupanja od linearnosti radi smanjenog afiniteta za sorpciju dimetoata u tlu pri nižim koncentracijama dimetoata u otopini. Kod uzorka MEĐ je došlo do odstupanja od linearnosti radi smanjenog afiniteta za sorpciju dimetoata u tlu pri višim koncentracijama dimetoata u otopini. Porast nelinearnosti nije ovisio o udjelu organske tvari u tlu, pošto porast udjela organske tvari u tlu nije popraćen porastom vrijednosti koeficijenta  $K_F$ . Udio organske tvari u tlu nije jedini parametar o kojemu ovisi sorpcijsko ponašanje organskog mikrozagađivala u tlu pa se tako može naslutiti kako je kombinacija različitih karakteristika tla zaslužna za porast nelinearnosti kod spomenutih uzoraka.





**Slika 8.** Freundlichove izoterme uzorka: a) GR, b) M1, c) M2, d) MEĐ, e) L1

#### **4.3.1. Koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ )**

Ukoliko se uspoređuju vrijednosti koeficijenta raspodjele uzoraka tla koji sadrže različiti udio organske tvari u tlu potrebno je izračunati koeficijent raspodjele normaliziran na udio organskog ugljika (OC) kako bi se mogla dobiti vrijednost koeficijenta raspodjele organskog mikrozagađivala između vode i organskog ugljika ( $K_{OC}$ ). Dobiveni rezultati Freundlichovih koeficijenata ( $K_F$ ), koeficijenata raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ ) te udjela organskog ugljika (OC) analiziranih uzoraka tla prikazani su u tablici 7.

Koeficijent raspodjele  $K_{OC}$  trebao bi prikazivati karakteristike mikrozagađivala te imati jednaku vrijednost kod tla s različitim udjelom organske tvari, odnosno biti konstanta određenoga spoja. Naprotiv, postoje razlike u eksperimentalno određenim koeficijentima raspodjele  $K_{OC}$  kod uzoraka tla s različitim i istim udjelom organske tvari što poručuje kako i vrsta organske tvari utječe na raspodjelu organskih mikrozagađivala u sustavu tlo-voda, a ne samo udio.

McCall [25] je pokretnost mikrozagađivala svrstao u šest skupina prema vrijednostima koeficijenta raspodjele  $K_{OC}$  (L/kg):

- < 50 izrazito visoka pokretnost;
- 50-150 visoka pokretnost;
- 150-500 srednja pokretnost;
- 500-2500 umjerena pokretnost;
- 2500-5000 slaba pokretnost;
- > 5000 potpuna nepokretnost.

Prema navedenoj klasifikaciji, pokretnost dimetoata u uzorku M1 (7,07) je izrazita, u uzorcima GR (72,30) i L1 (122,49) visoka, u uzorku M2 (175,81) srednje pokretna te u uzorku MEĐ (571,61) umjerena. Dobiveni rezultati koeficijenata raspodjele  $K_{OC}$  prikazuju kako visok udio organske tvari u tlu rezultira većom pokretnošću dimetoata što ne bi trebao biti slučaj.

**Tablica 7.** Dobiveni rezultati Freundlichovih koeficijenata ( $K_F$ ), koeficijenata raspodjele organskog mikrozagadivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ ) te udjela organskog ugljika (OC) analiziranih uzoraka tla

Oznaka uzorka tla	$K_F /$ $(\text{mg/kg})(\text{mg/L})^{1/n}$	$K_{OC} / (\text{L/kg})$	mg OC ukupno
<b>GR</b>	2,49	72,30	15,69
<b>M1</b>	0,20	7,07	13,44
<b>M2</b>	4,29	175,81	11,09
<b>MEĐ</b>	6,91	571,61	5,61
<b>L1</b>	2,37	122,49	9,16

#### 4.3.2. Statistička analiza sorpcije dimetoata

Neparametrijski test Kendall-Tau korišten je u svrhu testiranja odnosa između različitih karakteristika tla i sorpcijskog ponašanja dimetoata u tlu. Pozitivna korelacija prikazana je porastom vrijednosti varijable, dok je negativna korelacija prikazana smanjenjem vrijednosti varijable. Dobiveni rezultati Kendall-Tau korelacijskih koeficijenata za sve uzorke tla (GR, M1, M2, MEĐ, L1) prikazani su u tablici 8.

Kendall-Tau korelacijski koeficijenti dobiveni su pomoću podataka dobivenih za karakteristike tla te sorpcijskih koeficijenata ( $K_F$  i  $1/n$ ) analiziranih uzoraka tla. Kod karakteristika tla, najveća pozitivna korelacija dobivena je u odnosu ukupnog humusa s ugljikom fulvinskih kiselina, dok su ostale veće pozitivne korelacije dobivene kod odnosa hidrolitičke kiselosti s ukupnim humusom, ugljikom fulvinskih kiselina te omjerom apsorbancija (priroda građe huminskih kiselina, odnosno omjer  $A_{465}:A_{665}$ ). Negativne korelacije su dobivene kod odnosa hidrolitičke kiselosti sa supstitucijskom kiselosti u  $\text{CaCl}_2$  te kod odnosa supstitucijske kiselosti u  $\text{CaCl}_2$  s omjerom. Kod sorpcijskih koeficijenata ( $K_F$  i  $1/n$ ) pozitivna je korelacija dobivena kod odnosa sa supstitucijskom kiselosti u  $\text{CaCl}_2$ , osim međusobne najveće korelacije spomenutih sorpcijskih koeficijenata, dok je u odnosu sa svim ostalim parametrima korelacija negativna ili nepostojeća (u odnosu s aktualnom kiselosti u  $\text{H}_2\text{O}$  iznosi 0).

Ispitivanjem odnosa različitih karakteristika tla i sorpcijskog ponašanja dimetoata u tlu neparametrijskim testom Kendall-Tau moguće je vidjeti kako mnogo parametara ima utjecaj na sorpciju dimatoata u tlu. Također, prikazano je kako se smanjenjem ukupnog humusa, ugljika huminskih i fulvinskih kiselina, povećava sorpcija dimetoata u tlu što ne bi trebao biti slučaj, zato što organska tvar tla predstavlja primarni sorbens te bi povećanje organske tvari u tlu trebalo biti popraćeno većom sorpcijom dimetoata u tlu.

Motoki i suradnici [26] su proučavali utjecaj kvalitete organskog ugljika na proces sorpcije pesticida u tlu i došli do zaključka kako je aromatski ugljik, osobito „crni ugljik“ izrazito važan čimbenik koji utječe na sorpciju pesticida u tlu. Farenhorst [27] navodi kako je organska tvar najvažnija komponenta tla koja utječe na proces sorpcije pesticida u tlu, dok Spark i Swift [28] zaključuju kako vrsta organske tvari ima važnu ulogu prilikom sorpcije mikrozagadivala u koloidima tla, a ne samo udio. Pignatello [29] također govori kako je organska tvar tla primarni sorbent teško topljivih organskih spojeva čime predstavlja ključnu ulogu u transportu, reaktivnosti i biorasploživosti organskih onečišćujućih tvari u tlu. Fizički koncept organske tvari tla prikazuje organsku tvar tla kao fleksibilnu polimernu fazu koja djeluje kao sredstvo za otapanje hidrofobnih molekula izbačenih iz polarnog vodenog okoliša, no različita istraživanja zaključuju kako organska tvar tla ima unutarnju strukturu nanopora koja pruža specifična mjesta sorpcije organskih spojeva, bez obzira na njihov polaritet. Na taj način je nastao novi koncept organske tvari tla kao dvostrukog sorbenta.

**Tablica 8.** Dobiveni rezultati Kendall-Tau korelacijskih koeficijenata za sve uzorke tla (GR, M1, M2, MEĐ, L1)

	<b>mg OC ukupno</b>	<b>mg OC humus</b>	<b>mg OC huminske</b>	<b>mg OC fulvo</b>	<b>Omjer</b>	<b>Kis u H<sub>2</sub>O</b>	<b>Kis u CaCl<sub>2</sub></b>	<b>HK</b>	<b>KF</b>	<b>1/n</b>
<b>mg OC ukupno</b>	1,00									
<b>mg OC humus</b>	0,20	1,00								
<b>mg OC huminske</b>	0,00	0,40	1,00							
<b>mg OC fulvo</b>	0,20	1,00	0,40	1,00						
<b>Omjer</b>	0,00	0,40	-0,20	0,40	1,00					
<b>Kis u H<sub>2</sub>O</b>	0,20	-0,20	-0,40	-0,20	0,40	1,00				
<b>Kis u CaCl<sub>2</sub></b>	0,40	-0,40	-0,20	-0,40	-0,60	0,00	1,00			
<b>HK</b>	0,00	0,40	-0,20	0,40	0,60	0,00	-0,60	1,00		
<b>KF</b>	-0,40	-0,80	-0,60	-0,80	-0,20	0,00	0,20	-0,20	1,00	
<b>1/n</b>	-0,40	-0,80	-0,60	-0,80	-0,20	0,00	0,20	-0,20	1,00	1,00

\*mg OC uk-ukupni organski ugljik; mg OC humus-ukupni humus; mg OC huminske-huminske kiseline; mg OC fulvo-fulvinske kiseline; HK-hidrolitička kiselost



## **6. ZAKLJUČAK**

Ovo istraživanje je bilo bazirano na analizi utjecaja organske tvari tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata, a rezultati su sljedeći:

- Reakcija tla je bila neutralna i alkalna te je kao takva vrlo pogodna za dostupnost hranjivih tvari kod većine usjeva i predstavlja optimalan uvjet za uspješnu biljnu proizvodnju.
- Tla su kategorizirana kao slabo humozna i dosta humozna tla. Udio organske tvari u tlu je bitna komponenta za razvoj poljoprivrede pošto predstavlja količinu hranjivih tvari koja je potrebna biljkama za održivi rast i razvoj.
- Freundlichovim modelom opisa procesa sorpcije dimetoata u tlu dobivene su sorpcijske izoterme  $C$ ,  $L$  i  $S$  oblika koje sugeriraju da kod izoterme  $C$  oblika afinitet za sorpciju ostaje jednak pri bilo kojoj koncentraciji, kod izoterme  $L$  oblika afinitet opada porastom koncentracije dimetoata te kod  $S$  oblika afinitet opada pri nižim koncentracijama dimetoata.
- Organska tvar tla nije jedina karakteristika tla koja ima utjecaj na sorpcijsko ponašanje dimetoata u tlu, već kombinacija svih karakteristika tla zajedno.

Analizirani parametri ne mogu vjerodostojno objasniti utjecaj organske tvari tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata te bi bilo poželjno provesti dodatne analize poput određivanja kationskog izmjenjivačkog kapaciteta (određuje se zamjenom na sorpcijskom kompleksu), mehaničkog sastava (teksture) tla te korištenja drugih modela opisa procesa sorpcije. Kruta faza tla (anorganska faza tla) sastavljena je od primarnih (pijesak i prah) i sekundarnih minerala. Primarni minerali imaju zanemarivu sorpcijsku sposobnost minerala zbog male površine, dok sekundarni minerali čine aktivnu, koloidnu sastavnicu tla zajedno s organskom tvari tla te imaju sposobnost sorpcije kationa.

Razumijevanje procesa sorpcije te utjecaja organske tvari tla, kao i ostalih karakteristika tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata daje uvid u kretanje dimetoata u okolišu i potencijalne

opasnosti koje njegovo korištenje može izazvati. Na taj način moguće je predvidjeti eventualne posljedice po okoliš te na vrijeme reagirati i spriječiti ili smanjiti štetu na prihvatljivu razinu. Također, korištenje dimetoata pruža priliku za razvoj poljoprivrede na područjima kao što su Kvarner, Lika i Međimurje, a istraživanja koja se mogu provesti na navedenim područjima bi uvelike pomogla ostvarenju takvoga cilja.

## **7. 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 23.8.2019.)
2. Broznić, D. (2010), Sorpcija-desorpcija imidakloprida i 6-klornikotinske kiseline na tlima priobalja Republike Hrvatske, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu
3. 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
4. Gluhić, D. , Humusne tvari i primjena huminske kiseline u poljoprivredi, Pregledni rad, Veleučilište Rijeka, Poljoprivredni odjel Poreč
5. Stevenson, F.J. (1994), Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions, 2nd Edition, John Wiley and Sons, Inc., New York
6. Buffle J., Leppard GG. (1995), Characterization Of Aquatic Colloids And Macromolecules.  
1. Structure And Behavior Of Colloidal Material, Environ Sci Technol. 29:2169–2175
7. Web stranice Ministarstva poljoprivrede Republike Hrvatske, dostupno na: <http://fisportal.mps.hr/hr/sve/propisi/> (zadnji put pristupljeno: 23.8.2019.)
8. Agroklub: Dimetoat, Dostupno na: <https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/aktivne-tvari/dimetoat-183/> (zadnji put pristupljeno: 23.8.2019.)
9. Alfonso, L.-F., Germán, G.V., María del Carmen, P.C., Hossein, G. (2017), Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan, Chemosphere, 166, 292–299

10. Limousin, G., Gaudet, J.-P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V., Krimissa, M. (2007). Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22(2), 249–275
11. Weber, W.J. Jr.: *Physicochemical Processes for Water Quality Control*. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1972.
12. Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M.: *Environmental Organic Chemistry*, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey, 2003.
13. Freundlich, H.: *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany, 1909.
14. Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40 (1918) 1361.
15. Van Scoy, A., Pennell, A., Zhang, X. (2016), Environmental Fate and Toxicology of Dimethoate, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*, 53–70
16. 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
17. Ivančan, N.: Analiza tla, dostupno na: <http://www.vinogradarstvo.com/preporuke-i-aktualni-savjeti/aktualni-savjeti-vinogradarstvo/ishrana-i-gnojidba/341-analiza-tla> (zadnji put pristupljeno: 25.7.2019.)
18. Šimić, L. (2014), Utjecaj karaktera humusa na sorpcijsko ponašanje dimetoata u tlima istarskih maslinika, Završni rad, Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci

19. Rašić, D. (2019), Agrokemijski pokazatelji plodnosti tla i učinak subvencionirane analize tla na području istočne Hrvatske, Doktorska disertacija, Fakultet agrobiotehnoških znanosti u Osijeku
20. Gumze, A. (2001), Određivanje potrebe kalcizacije pseudogleja, Diplomski rad, Poljoprivredni fakultet Sveučilišta u Osijeku
21. Vukadinović, Vladimir., Vukadinović, Vesna, Jug, I., Kraljičak, Ž., Đurđević, B. (2008), Geostatički model procjene kalcizacije na primjeru Osječko-Baranjske županije, Izvorni znanstveni članak, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Upravni odjel za poljoprivredu i gospodarstvo, Osijek
22. Bot A., Benites J. (2005.), The importance of soil organic matter; Key to droughtresistant soil and sustained food production, FAO soils bulletin, Italija
23. Bensa A., Sever, Z., Bogunović, M., Krklec, K., Utjecaj načina korištenja zemljišta na količinu i sastav humusa kod pseudogleja, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet
24. Valverde-García, A., Gonzáles-Pradas, E., Villafranca- Sánchez, M., del Rey-Bueno, F., García-Rodríguez, A., (1988). Adsorption of Thiram and Dimethoate on Almeria Soils. *Soil Science of America Journal*, 52(6), 1571.
25. Ochoa, V., Maestroni, B. (2018). Pesticides in Water, Soil, and Sediments. *Integrated Analytical Approaches for Pesticide Management*, 133–147.
26. Motoki, Y., Iwafune, T., Seike, N., Otani, T., Asano, M. (2014). Effects of organic carbon quality on the sorption behavior of pesticide sin Japanese soils. *Journal of Pesticide Science*, 39(2), 105-114.

27. Farenhorst, A. (2006). Importance of Soil Organic Matter Fractions in Soil-Landscape and Regional Assessments of Pesticide Sorption and Leaching in Soil. *Soil Science Society of America Journal*, 70(3), 1005.
28. Spark K. M., Swift R. S.: Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption, *Science of the Total Environment* 298 (2002) 147-161.
29. Pignatello, J. J. (1998). Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Advances in Colloid and Interface Science*, 76-77, 445-467.



## **Popis tablica**

Tablica 1 - Kategorizacija frakcija tla s obzirom na njihovu veličinu

Tablica 2 - Fizikalno kemijska svojstva dimetoata

Tablica 3 - Standardne otopine glukoze za izradu kalibracijskog pravca

Tablica 4 - Dobiveni rezultati kiselosti tla (aktualna, supstitucijska i hidrolitička kiselost)

Tablica 5 - Dobiveni rezultati udjela ukupnog organskog ugljika u tlu i udjela ugljika u ekstraktu humusnih kiselina

Tablica 6 - Dobiveni rezultati Sorpcijskih koeficijenata ( $K_F$ ,  $K_L$ ) s pripadajućim korelacijskim koeficijentima testiranih modela ( $R^2$ ,  $\chi^2$ , SRMSE) dimetoata za analizirana tla

Tablica 7 - Dobiveni rezultati Freundlichovih koeficijenata ( $K_F$ ), koeficijenata raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode ( $K_{OC}$ ) te udjela organskog ugljika (OC) analiziranih uzoraka tla

Tablica 8 - Dobiveni rezultati Kendall-Tau korelacijskih koeficijenata karakteristika tla za sve uzorke tla (GR, M1, M2, MEĐ, L1)

## Popis slika

Slika 1 - Klasifikacija tla prema USDA teksturalnom torkutu [2]

Slika 2 - Hipotetska struktura huminske kiseline prema Stevenson-u [5]

Slika 3 - Hipotetski model strukture fulvinske kiseline prema Buffle-u [6]

Slika 4 - Sorpcija molekule pesticida unutar i na površini porozne čestice tla [2]

Slika 5 - Četiri glavna oblika sorpcijskih izotermi : a) *C* izoterma, b) *L* izoterma, c) *H* izoterma, d) *S* izoterma [10]

Slika 6 - Proces pripreme uzoraka tla za analizu (Romano Karleuša)

Slika 7 - Uzorci tla pripremljeni za analizu (Romano Karleuša)

Slika 8 - a) Freundlichova izoterma uzorka GR ,b) Freundlichova izoterma uzorka M1, c) Freundlichova izoterma uzorka M2, d) Freundlichova izoterma uzorka MED, e) Freundlichova izoterma uzorka L1

# Životopis

## Osobni podaci:

Ime i prezime: Romano Karleuša

Datum i mjesto rođenja: 23. travnja, 1997., Rijeka

Adresa stanovanja: Dr. Zdravka Kučića 37, Rijeka

Telefon: 0996941260

e-mail: romano.karleusa@gmail.com

## Obrazovanje:

2016. - Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci  
smjer: Sanitarno inženjerstvo

2013. - 2016. Prva sušačka hrvatska gimnazija u Rijeci  
smjer: opći

2012. - 2013. Prva riječka hrvatska gimnazija u Rijeci  
smjer: jezični

## 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