UTJECAJ FIZIKALNO-KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA TLA NA SORPCIJSKO PONAŠANJE DIMETOATA

Marohnić, Sara

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:184:291763

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-28**

Repository / Repozitorij:

Repository of the University of Rijeka, Faculty of Medicine - FMRI Repository

zir.nsk.hr

UNIRI DIGITALNA KNJIŽNICA

Image not found or type unknown

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET
PREDDIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
SANITARNOG INŽENJERSTVA

Sara Marohnić

UTJECAJ FIZIKALNO-KEMIJSKIH KARAKTERISTIKA 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 66 stranica, 16 slika, 10 tablica, 31 literaturnih navoda.

ZAHVALA

Mojoj obitelji i prijateljima,

posebno noniću Vladu,

profesoru Brozniću.

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

Konvencionalna poljoprivreda u svrhu visokog prinosa koristi pesticide i druge škodljive supstance čime se zagađuje okoliš, remeti se prirodna ravnoteža, dolazi do klimatskih promjena, eutrofikacije (cvjetanja mora), erozije, onečišćenja vode, ispuštanja tzv. stakleničkih plinova, smanjuje se plodnost tla. Pesticidi, njihovi derivati i druge štetne tvari dolaze do podzemnih voda te konačno dovode do zdravstvenih posljedica za ljude.

Ciljevi istraživanja bili su proučiti mehanizme sorpcije dimetoata te utvrditi utjecaj pojedinih karakteristika tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata.

Analizirana su tri uzorka tla na području Primorsko-goranske županije: Jelenje (BJ) gdje prevladava bukova šuma, Plasa (PB) i vrt (VRT) u kojima raste primorski bor. Četvrti uzorak tla, crnica, je iz Slavonije (SC). Nakon sušenja i prosijavanja kroz 2 mm sito, određeni su teksturni sastav, reakcije tla te sadržaj organske tvari. Prilikom određivanja sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat korištena je tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti (HPLC).

Prema teksturnom sastavu uzorak SC spada u tešku glinu (preko 75%), PB i BJ u pjeskovitu ilovaču (30 – 45%), a VRT u glinastu ilovaču (63%). Analizirana tla svrstavaju se u slabo kisela tla (pH= 6,22- 6,39). U jako humozna tla (% C= 8,72- 13,25) spadaju VRT, SC i PB, a BJ (% C = 2,31) pripada skupini slabo humoznih tla. Freundlich-ovim modelom pomoću sorpcijskih izotermi za dimetoat dobivene su izoterme L-tipa za sva tri uzorka, SC, PB i BJ i VRT. Koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode, udio organske tvari, ali i frakcija praha i krupnog pijeska utječu na pokretljivost dimetoata.

Dimetoat ima visoku pokretljivost, brže prodire kroz pore tla do podzemnih voda koje se često koriste kao izvor vode za piće. Vrlo je važno primjenjivanje dimetoata na propisan način, poštivanje karence, a prilikom rukovanja s njim obavezno je korištenje zaštitne opreme.

Ključne riječi: pesticidi, dimetoat, fizikalno-kemijske karakteristike tla, HPLC, Freundlich, sorpcijske izoterme

ABSTRACT

Conventional agriculture uses high-yield pesticides and other harmful substances to pollute the environment. Therefore, the natural balance is disturbed, climate change is occurring, eutrophication (flowering of the sea), erosion, water pollution, discharging of the so-called greenhouse gases and soil fertility is reduced. Pesticides, its derivatives and other harmful substances reach groundwater and ultimately lead to health consequences for humans.

The purpose of this reasrch was to study the mechanisms of sorption of dimethoate and to determine the influence of particular soil characteristics on the sorption behavior of dimethoate.

Three soil samples were analyzed in the area of „Primorsko-goranska županija“: Jelenje (BJ), where beech forests prevail, Plasa (PB) and garden (VRT), where coastal pine grows. The fourth soil sample is from Slavonia (SC). After drying and sieving through a 2 mm sieve, the texture composition, soil reactions and organic matter content were determined. High performance liquid chromatography (HPLC) was used to determine the soil sorption capacity for dimethoate.

According to the textured composition of use, SCs are heavy clay (over 75%), PB and BJ in sandy loam (30 - 45%), and VRT in clayey loam (63%). The analyzed soils are classified as poorly acidic soils (pH = 6.22-6.39). Very humic soils (% C = 8.72-13.25) include VRT, SC and PB, but BJ (% C = 2.31) belongs to the group of poorly humus soils. Using the Freundlich model, L-type isotherms for four samples, SC, PB, BJ, and VRT were obtained using the sorption isotherms for dimethoate.. The K_{OC} value, the content of organic matter and also the powder and coarse sand fraction affect the mobility of dimethoate.

Keywords: pesticides, dimethoate, characteristic soils, HPLC, Freundlich, sorption isotherms

SADRŽAJ

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA 1

1.1. Konvencionalna poljoprivreda 1

1.2. Tlo 2

1.3. Funkcije tla 2

1.4. Sastav tla 3

1.5. Anorganska tvar tla 3

1.6. Tekstura i struktura tla 5

1.7. Organska tvar tla 7

1.8. Kiselost tla 8

1.8.1. Hidrolitička kiselost 9

1.9. Pesticidi 9

1.10. Sorpcijske izoterme 10

1.10.1. Modeli za opisivanje ravnotežnih reakcija sorpcije organskih mikrozagađivala na česticama tla 11

1.11. Dimetoat 14

2. CILJ ISTRAŽIVANJA 17

3. MATERIJALI I METODE 18

3.1. Materijali 18

3.1.1. Kemikalije 18

3.1.2. Instrumenti 19

3.2. Uzorci tla 20

3.3. Metode rada 20

3.3.1. Određivanje teksturnog sastava tla (s natrijevim pirofosfatom) 20

3.3.2. Određivanje pH reakcije tla u vodi i otopini $CaCl_2$ 22

3.3.3. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla 23

3.3.4. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom 24

3.4. Priprema otopine dimetoata za sorpcijske procese 26

3.5. Sorpcijski procesi 26

3.6. Kromatografska analiza dimetoata 27

3.7. Statistička analiza podataka 28

4. REZULTATI S RASPRAVOM 29

4.1. Teksturni sastav tla 29

4.2. pH reakcija tla u vodi i otopini $CaCl_2$ i hidrolitička kiselost 30

4.3. Udio organske tvari u tlu 32

4.4. Sorpcijski kapacitet eksperimentalnih tala za dimetoat 34

4.5. Koeficijent raspodjele dimetoata između vode i organskog ugljika 39

4.6. Statistička analiza sorpcije dimetoata 41

5. ZAKLJUČAK..... 45
6. LITERATURA 46
7. ŽIVOTOPIS..... 52

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

1.1. Konvencionalna poljoprivreda

Poljoprivreda je djelatnost koja se bavi proizvodnjom hrane za ljudsku potrošnju, a koja je čovjeku neophodna za dobivanje energije i održavanje osnovnih metaboličkih procesa u organizmu. Današnja konvencionalna poljoprivreda zanemaruje pravu ulogu tla i iz njega želi dobiti čim više. Smatra se jednim od glavnih izvora onečišćenja okoliša. U svrhu dobivanja visokog prinosa poljoprivreda koristi pesticide, genetski modificirane organizme, različite strojeve, umjetna gnojiva, enormne količine energije te pritom ostavlja trajne i opasne posljedice za život biljaka, životinja, čovjeka te i na sam okoliš. Remeti se prirodna ravnoteža, dolazi do klimatskih promjena, eutrofikacije (cvjetanja mora), erozije, onečišćenje okoliša, ispuštanja tzv. stakleničkih plinova, smanjuje se plodnost tla, dovodi do pojave različitih bolesti u ljudi i životinja.

Ukoliko je plodnost tla smanjena ili zbog vremenskih neprilika ne uspijeva određena sorta bilja, proizvodnja se premješta u staklenike i plastenike kako bi se uvjeti mogli točno kontrolirati. To znači da se voće ili povrće koje uspijeva samo npr. u ljeto može dobiti u bilo kojem trenutku tijekom cijele godine. Također, biljke i životinje se tretiraju različitim hormonima, pesticidima ili nekim drugim tvarima kako bi se dobile samo poželjne osobine željene vrste. Na taj način stvaraju se nove kulture organizama koje mogu poremetiti prirodnu ravnotežu i smanjiti biološku raznolikost.

Onečišćenje tla pesticidima, teškim metalima i drugim škodljivim supstancama dovodi do smanjene plodnosti tla čime se gubi humus, a time je i sama morfologija i kvaliteta tla promijenjena. Jedan od glavnih problema pesticida je njihovo dugo zadržavanje u prirodi jer se vrlo sporo razgrađuju. Naime, pesticidi kao i njihovi razgradni produkti mogu dospjeti do podzemnih voda te konačno dovesti do zdravstvenih posljedica za ljude. Bolesti su povezane uz hranu koja se unosi u organizam jer mnogo štetnih supstanci ostaje na biljkama tijekom njihovog uzgoja. Primjenom pesticida ne uništavaju se samo ciljani nametnici već i drugi

organizmi u okolini. Zbog toga dolazi do smanjenja populacije korisnih kukaca čime je i hranidbeni lanac poremećen. Danas je sve značajnija i otpornost mikroorganizama i drugih štetočina na pesticide pa se primjenjuju u sve većim dozama i puno koncentriraniji.

Ove negativne posljedice upućuju da je uspjeh konvencionalne poljoprivrede samo prividan. U Hrvatskoj konvencionalna poljoprivreda nije razvijena kao u svjetskim velesilama zbog same činjenice da ima velik dio neobradive površine. Kako bi se spriječilo daljnje onečišćenje i brojne posljedice koje sa sobom nosi konvencionalna poljoprivreda, nastoji se uvesti ekološka proizvodnja, odnosno poljoprivreda. Ograničena je uporaba pesticide te je potrošnja energije znatno smanjena. Ona nastoji sve što preuzme iz okoliša vratiti natrag u prirodu. Glavni cilj ekološke poljoprivrede je maksimalno iskoristiti prirodne resurse, smanjiti okolišno onečišćenje i unaprijediti zdravlje ljudi. [1]

1.2. Tlo

Tlo je dio Zemljine površine koje je osnova za rast i razvoj biljaka, a nastalo je iz čvrste rastresite stijene pod utjecajem različitih čimbenika (klime, reljefa, organizama i vegetacije) i procesa (razgradnje organske tvari, nastanka humusa i minerala, trošenje minerala i dr.).

Tlo se sastoji od anorganskog (45%) i organskog dijela (5%), a ostatak čine voda i zrak. Hidrolitički ciklus, odnosno kruženje vode u prirodi jedan je od najvažnijih procesa, a voda u tlu utječe na njegovu strukturu, prozračnost, vodozračni i toplinski režim, kruženje organskih i mineralnih tvari. Voda i zrak odnose se obrnuto proporcionalno. Tlo bogato vodom bit će slabo opskrbljeno zrakom i obrnuto. Voda, zrak i hranjive tvari zadržavaju se u porama i međuprostorima u tlu te su neophodni za rast i razvoj biljaka. [2]

1.3. Funkcije tla

Tlo ima ekološke, tehničke, industrijske te socio-ekonomske funkcije. Neke od osnovnih funkcije tla su izvor hrane za ljude i životinje, obnovljive energije i sirovina, životni prostor za

gradnju kuća, nastamba i različitih građevina, za kruženje tvari i plinova između atmosfere, hidrosfere, biosfere, regulacija klime, čuvanje geološke i kulturne baštine, za povezivanje i promet ljudi, sirovina, kretanje životinja, za sport i rekreaciju i slično. Vrlo je važno kruženje vode, stakleničkih plinova (CO_2, CH_4, N_2O) i minerala kako bi se postigla ravnoteža između vode, zraka i tla, a što je ključno za opstanak živih bića. [3]

1.4. Sastav tla

Tlo je sastavljeno od čvrste, tekuće i plinovite faze. Čvrsta faza tla sastoji se od primarnih i sekundarnih minerala (~95%) te organskog, odnosno koloidnog dijela (~5%). Tekuću fazu tla čine vodene otopine soli i plinovi. Kisik, dušik, argon i ugljikov dioksid dio su plinovite faze tla.

U tlu je prisutna i živa faza, odnosno bakterije, aktinomicete, gljive, mikro i mezofauna te crvi. [3]

1.5. Anorganska tvar tla

Neorganski dio tla čini 95% čvrste mase tla, a sastoji se od 80% primarnih i 20% sekundarnih minerala.

U **primarne minerale** ubrajaju se pijesak i prah. Oni imaju malu površinu i zanemarivu sorpcijsku sposobnost. Osnovnu jedinicu njihove kristalne strukture čine tetraedri, kod kojih je centralni kation Si^{4+} okružen sa četiri iona O^{2-} i oktaedri, gdje je Al^{3+} okružen sa šest iona OH^-. Njihovim raspadom nastaju hranjive tvari potrebne za rast i razvoj biljka, ali kako je taj proces vrlo spor ne predstavljaju značajan izvor hrane.

Sekundarne minerale čine glina, oksidi, hidroksidi i karbonati. Najvećim dijelom sastoje se od gline pa se zato još nazivaju i glineni minerali. Čine aktivnu fazu tla skupa s organskom tvari te ih ima znatno manje u odnosu na primarne minerale. Sekunadrni minerali imaju negativan

naboj i zbog toga vežu na sebe katione. Vezivanje može biti na vanjskoj strani (nespecifično) ili na unutarnjoj strani (specifično). Postoje dvije strukture sekundarnih minerala, tetraedara SiO_2 i oktaedara Al, Mg ili Fe. Za razliku od primarnih minerala, puno brže se raspadaju, ali svejedno nedovoljno brzo da bi biljci pružile potrebne hranidbene tvari. [4]

Temelj rasta i razvoja biljaka su **hranjive tvari** ili esencijalni elementi koje biljka crpi iz tla. Hranjivi elementi dijele se u četiri osnovne skupine:

1. makroelementi (ugljik, kisik, vodik, dušik, fosfor, kalij, željezo, kalcij, magnezij, sumpor),
2. mikroelementi (bakar, cink, klor, nikal),
3. korisni elementi (natrij, aluminij, silicij, kobalt),
4. toksični elementi (arsen, živa, krom, olovo, kadmij, uran).

Potreba za makroelementima ključna je za preživljavanje biljaka. Bitnu ulogu u građi organskih molekula imaju dušik, sumpor i fosfor, dok ugljik, vodik i kisik čine najveći udio žive tvari. Ukoliko biljka nema na raspolaganju neki od makroelementa može ih zamijeniti korisnim elementima. Pa je tako natrij privremena zamjena za kalij. Također korisni elementi pogoduju razvoju biljka ukoliko su uvjeti rasta nepogodni.

Biljka potrebne hranjive tvari crpi iz tla. Prilikom nedovoljnog kruženja esencijalnih tvari u biljci mogu se javiti različiti simptomi. Može doći do dekoloracije listova ili potpunog propadanja listova ili drugih dijelova biljke. Najčešći razlog tome je premještanje esencijalnih tvari u mlađe listove ili pupoljke, dok stariji dijelovi izumiru.

Svojstva tla koja dobrinose održivom rastu biljaka su: dubina, tekstura i struktura, pH, prisustvo hranjivih tvari i humusa, sorpcija, kruženje vode u tlu te sadržaj štetnih tvari. [3]

1.6. Tekstura i struktura tla

Pod pojmom *tekstura tla* podrazumijeva se udio pojedinih čestica različite veličine u ukupnoj čvrstoj fazi tla. Pomoću teksture, tla se mogu razvrstati pomoću udjela pijeska, praha i gline koji su prirodno prisutni u masi tla. *Struktura tla* definira se kao prostorni raspored čestica u čvrstoj fazi. Vrlo je važno poznavati ova dva parametra jer su upravo oni povezani s plodnošću tla. Nepovoljna tekstura i struktura tla znači manju poroznost tla, odnosno voda i zrak ne mogu popunjavati pore te su zbog toga uvjeti rasta korijena nepogodni.

Teksturna ili mehanička analiza je metoda određivanja veličina pojedinih čestica u tlu. Tablica 1 prikazuje kategorizaciju čestica, odnosno mehaničkih frakcija na temelju njihovih dimenzija. [2]

Tablica 1. Kategorizacija frakcija tla na temelju veličine čestica

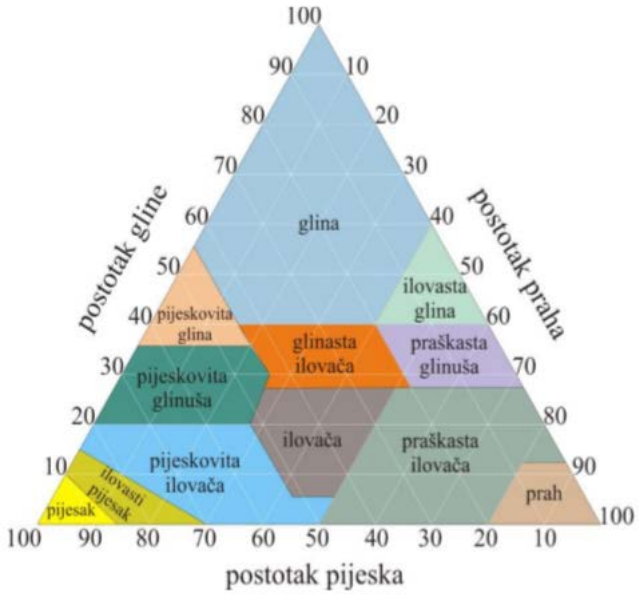
Veličina čestica (mm)	**Naziv frakcije**
> 20	kamen
2 – 20	šljunak
0,2 - 2	krupni pijesak
0,02 – 0,2	sitni pijesak
0,002 – 0,02	prah
< 0,002	glina

Ukoliko je poznat postotak pojedinih frakcija može se odrediti teksturna oznaka tla. Najčešće se koristi podjela na frakcije po Atterbergu, a prikazana je tablicom 2. [5]

Tablica 2. Teksturna oznaka tla

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

Podjelom po Driesenu [6] koja uzima u obzir glinu, prah i pijesak također se može odrediti teksturna oznaka tla, što je prikazano slikom 1.



Slika 1. Teksturne klase tla

(prilagođeno prema *Driessenu i suradnicima, 1998*)

Udruživanjem anorganske i organske tvari nastaju strukturni mikroagregati (do 0,25 mm), odnosno makroagregati (2 – 50 mm). Na stabilnost agregata utječe povezanost organske tvari s pojedinim česticama u čvrstoj fazi tla. Povoljan udio strukturnih agregata znači dobro zadržavanje i upijanje vode, kao i dobru prozračnost tla. Kod jako zbijenih tala dolazi do zadržavanja vode i male opskrbe tla kisikom jer nema dovoljno organske tvari koja povezuje pojedine čestice pa je samim time i smanjen rast korijena.

Glinasta tla spadaju u hladna tla, nepogodna za obradu, imaju velik kapacitet vezivanja, a slabu provodljivost vode, bogate su hranjivim tvarima te imaju visok kapacitet sorpcije. Biljkama kojima pogoduju dobre kemijske, a loše fizikalne karakteristike tla, uspijevat će na glinastim tlima. Primjer su travnjaci.

Pjeskovita tla, kao i glinasta, imaju dobre kemijske značajke. Karakteriziraju ih niski kapacitet vezivanja vode i niski kapacitet sorpcije, dobra provodljivost vode, lakoća obrade te su to topla tla.

Najidealnija tla za rast i razvoj biljaka su **ilovasta tla**. Ona imaju karakteristike i glinastih i pjeskovitih tla. [2]

1.7. Organska tvar tla

Organsku tvar tla čine ostaci razgrađenih ili nerazgrađenih biljnih i životinjskih vrsta. Najvećim dijelom se sastoji od humusnih tvari pa se zbog toga organsku tvar najčešće naziva humusom. Kao što je već ranije spomenuto postoje dva ključna procesa u razgradnji i sintezi organskih tvari, a to su humifikacija i mineralizacija. Razgradnja organske tvari, uz prisustvo mikroorganizama, do anorganskih produkata, odnosno CO_2, NH_3, H_2O naziva se mineralizacija, dok je humifikacija sinteza humusa ili humusnih tvari.

Humusne tvari se dijele u nespecifične i specifične humusne tvari. **Nespecifične tvari** sastoje se od aminokiselina, bjelančevina, ugljikohidrata te organskih kiselina. One se lako razgrađuju

te kao takve predstavljaju izvor hranjivih tvari i energije za žive organizme. Procesom humifikacije nastaju **specifične humusne tvari**. To su kompleksni spojevi crno-smeđe boje. U specifične humusne tvari ubrajaju se humiske kiseline, fulvokiseline i humini.

Na temelju sadržaja humusa u tlu, postoji pet kategorija:

1. vrlo slabo humozna (< 1 %),
2. slabo humozna (1 – 3%),
3. dosta humozna (3 – 5%),
4. jako humozna (5 – 10 %),
5. vrlo jako humozna tla (> 10 %). [15]

Tlo bogato humusom znači i plodnije tlo. Humus u tlu pridonosi brojnim pozitivnim značajkama: osigurava povoljnu strukturu tla, dobro upija vodu pa su takva tla bolja za obradu i smanjuje se mogućnost erozije, osigurava povoljan toplinski i vodozračni režim, lako veže katione čineći s njima kompleksne spojeve, predstavlja izvor hranjivih tvari i energije za biljke (dušik, fosfor, kalij, sumpor) te povećava mikrobiološku aktivnost tla.

1.8. Kiselost tla

Mjera kiselosti, odnosno lužnatosti vodenih otopina tla izražava se kao pH vrijednost, negativni dekadski logaritam množinske koncentracije vodikovih iona u vodi ili otopini tla. Vodikovi ioni (H^+) pokazatelji su kiselosti, dok su hidroksidni ioni (OH^-) pokazatelji lužnatosti.

pH reakcija tla utječe na brojne značajke tla, npr. raspoloživost i pokretljivost organskih tvari i esencijalnih elemenata, onečišćenje tla, stabilnost agregata u tlu, protok vode i zraka.

Idealna pH vrijednost tla za većinu biljaka i mikroorganizama je 7. Odstupanjem od te vrijednosti, tj. veća koncentracija vodikovih ili hidroksidnih iona negativno utječe na rast i

razvoj biljaka. Pogotovo hidroksidni ioni koji imaju toksični učinak. Zbog toga se kisela tla neutraliziraju s nekom od lužina (npr. CaO ili $CaCO_3$ – izdrobljeni vapnenac) i obratno, lužnatim tlima dodaju se kiseline. [2]

U kiselim tlima glina se premješta u dublje slojeve tla gdje se stvara sloj koji ne propušta vodu pa dolazi do jačeg zakiseljavanja. U takvim vrstama tla dolazi do jačeg otpuštanja iona koji su štetni za biljke te na taj način oni teže crpe organske tvari i druge hranjive elemente.

1.8.1. Hidrolitička kiselost

Hidrolitička kiselost (HK) nastaje kao posljedica neutralizacije tla višebaznim mineralnim kiselinama pri čemu se svi vodikovi atomi ne zamjenjuju lužinama kod jednake pH vrijednosti. Kalijev ili kalcijev klorid su neutralne soli koje aktiviraju jedan dio hidrolitičke kiselosti. Drugi dio aktiviraju soli natrijevog ili kalcijevog acetata, a one imaju mogućnost zamjene svih vodikovih i aluminijevih iona na sorpcijskom kompleksu.

Hidrolitička kiselost primjenjuje se kod kalcizacije ili kod utvrđivanja ukupne potencijalne kiselosti tla. Izražava se u cmol/kg ili mmol/100 g tla nezasićenosti adsorpcijskog kompleksa lužnatim ionima. [4]

1.9. Pesticidi

Prema članku 3. Zakona o održivoj uporabi pesticida (Narodne novine broj 14/14, 115/18), pesticid se definira kao sredstvo za zaštitu bilja, odnosno biocidni proizvod. Sve većom uporabom pesticida na svjetskoj razini povećava se opasnost po zdravlje ljudi i životinja, raste rizik od nastanka akutnih i kroničnih bolesti, dolazi do onečišćenja okoliša, a biološka raznolikost se smanjuje. Pesticidi predstavljaju glavni problem onečišćenja podzemnih voda, a svaki aktivni sastojak smatra se kancerogenim za čovjeka.

Zakon o održivoj uporabi pesticida ne ograničava korištenje pesticida već govori o adekvatnoj i umjerenoj primjeni pesticida, prodaji, transportu, skladištenju, pravilnom odlaganju pesticida

kao i edukaciji korisnika pesticida te proizvođača. Potrebno je i informirati javnost o štetnim učincima pesticida, pogotovo o kroničnim i akutnim učincima na zdravlje ljudi, na neciljane organizme i okoliš. Ovaj zakon govori da je primjena pesticida iz zraka zabranjena te da se prije svakog tretiranja pesticidima treba obavijestiti javnost. [7]

Kako bi se mogla procijeniti opasnost od pesticida u okolišu, važno je razumjeti procese sorpcije u tlu, odnosno potrebno je odrediti koeficijent raspodijele (K_D) i koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode (K_{OC}). Ako su vrijednosti K_F i K_{OC} male, to znači da je mala sorpcija pesticida u tlu i da onda on brže kruži te kao takav predstavlja opasnost za kvalitetu podzemnih voda. [8]

1.10. Sorpcijske izoterme

Sorpcija obuhvaća dva procesa: adsorpciju i apsorpciju. **Adsorpcija** je proces u kojem dolazi do nakupljanja, odnosno koncentriranja čestica plina ili kapljevine na površinu druge tvari. Tvar koja se veže za površinu naziva se *adsorbent*, dok je *adsorbens* tvar (čvrsta površina) na kojoj se odvija adsorpcija. [9] Ovaj proces se koristi za pročišćavanje npr. u vodenim medijima za uklanjanje nečistoća. Za razliku od adsorpcije koja se odvija samo na površini krute faze, **apsorpcija** se događa unutur. To je proces u kojem dolazi do „upijanja“, tj. otapanja tekuće ili plinske faze u krutu ili tekuću fazu.

Za adsorpciju i apsorpciju potrebno je poznavanje mehanizma interakcije i načine vezivanja čestica plina ili kapljevine na površinu druge tvari. Sorpcija objedinjuje oba procesa jer je vrlo teško utvrditi odvija li se adsorpcija ili apsorpcija. Tvar koja se koncentrira na graničnoj površini ili unutar čvrste faze naziva se *sorbat*, a faza na kojoj ili unutar koje se odvija sorpcija zove se *sorbens*. [10]

Desorpcija je proces suprotan sorpciji. To znači da dolazi do otpuštanja sorbiranih tvari. Stupanj desorpcije raste, kako raste i površina sorbensa prekrivena molekulama sorbata.

Sorpcijska ravnoteža uspostavlja se u trenutku kada je koeficijent brzine sorpcije jednak koeficijentu brzine desorpcije što znači da je sorpcija reverzibilan proces. Tijekom sorpcijske ravnoteže broj molekula sorbata koji se vežu za sorbens jednak je broju molekula sorbata koji se otpuštaju sa sorbensa u jedinici vremena. [11]

sorbat + sorbens ↔ površinski kompleks

Izotermna krivulja opisuje zadržavanje tvari u različitim koncentracijama na krutini. Prilikom zadržavanja odnosno otpuštanja tvari dolazi do interakcija mineralnih ili organskih spojeva s prirodnim materijalima u tlu, geološkom materijalu, rijekama, jezerima ili oceanima. Zbog toga masa sorbirane tvari ovisi o prisustvu drugih čestica, prirodi otapala, temperaturi, vezivanju na sorbens. [12] Temperatura ima veliki značaj na sorpciju. Ona mora biti konstantna i specifična. Zbog toga je ovakav model krivulje nazvan izoterma. Također, mora biti uspostavljena sorpcijska ravnoteža te svi fizikalno-kemijski parametri sredine trebaju biti konstantni.

1.10.1. Modeli za opisivanje ravnotežnih reakcija sorpcije organskih mikrozagađivala na česticama tla

Model ravnotežne raspodjele ili koeficijent raspodjele (K_D) je linearan model, a prikazuje odnos između mase mikrozagađivala sorbirane po jedinici mase sorbensa te ravnotežne koncentracije mikrozagađivala u vodenoj fazi. Model ravnotežne raspodjele može se prikazati izrazom (1):

$$K_D = \frac{q}{\gamma} \qquad (1)$$

Gdje su:

q- masa mikrozagađivala sorbirana po jedinici mase sorbensa (mg/kg),

γ- ravnotežna koncentracija mikrozagađivala u vodenoj fazi (mg/L).

Model ravnotežne raspodjele koristi se za opisivanje sorpcije kada je ona reverzibilan proces te mikrozagađivalo ne stupa u kompeticiju s drugim organskim tvarima prisutnim u smjesi.

Kod uspoređivanja koeficijenata raspodjele na različitim tlima s različitim udjelom organske tvari koristi se koeficijent raspodjele normaliziran na udio organskog ugljika, odnosno **koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode (K_{OC}).** [4]

Koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode prikazuje se izrazom (2):

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

gdje je:

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

K_{OC} je definiran kao konstanta određenog spoja iako je eksperimentalno utvrđeno da na raspodjelu organskih mikrozagađivala u sustavu tlo-voda utječe udio i vrsta organske tvari. Za konstrukciju sorpcijskih izotermi u ovom istraživanju korištena su dva nelinearna modela, Langmuir-ova i Freundlich-ova izoterma.

1.10.1 Langmuir-ova izoterma

Najjednostavniji i idealizirani primjer ravnoteže prikazuje **Langmuir-ova izoterma**. Prilikom sorpcije, pretpostavlja se da su sva sorpcijska mjesta jednaka, svako mjesto može prihvatiti samo jednu molekulu, svaka sorbirana molekula ima istu strukturu te molekule nisu međusobno u interakciji (ne postoje veze ili odbijanja među njima). Langmuir-ova izoterma govori da je sorpcijska energija tijekom cijelog procesa konstantna. [13]

Langmuir-ova izoterma prikazuje se jednadžbom (3,4):

$$K_L = \frac{[površinski\ kompleks]}{[sorbat\ ]\cdot[sorbens]} = \frac{q}{\gamma_{eq}(q_{max}-q)} \qquad (3)$$

$$q = q_{max}\,\frac{K_L\cdot\gamma_{eq}}{1+K_L\cdot\gamma_{eq}} \qquad (4)$$

gdje su:

q – udio sorbirane tvari (mg/kg);

q_{max} – maksimalni udio sorbirane tvari (mg/kg);

K_L – Langmuir-ova konstanta;

γ_{eq} – koncentracija pesticida u ravnotežnom vremenu (mg/L).

Linearizacijom se dobiva (5) :

$$\frac{\gamma_{eq}}{q} = \frac{1}{K_L q_{max}} + \frac{\gamma}{q_{max}} \qquad (5)$$

Dijeljenjem jednadžbe s γ_{eq} dobiva se jednadžba (6):

$$\frac{1}{q} = \left(\frac{1}{K_L q_{max}}\right)\frac{1}{\gamma_{eq}} + \frac{1}{q_{max}} \qquad (6)$$

Na grafu linearne funkcije, odnosno pravcu (y= ax +c), $\frac{1}{q}$ predstavlja ordinatu, $\frac{1}{\gamma_{eq}}$ je apscisa, a $\frac{1}{q_{max}}$ je odsječak na osi y. $q_{max}K_L$ se često koristi kao koeficijent raspodjele, K_D kada su koncentracije dovoljno niske.

1.10.2. Freundlich-ova izoterma

Ako se rezultati ne mogu prikazati Langmuir-ovom izotermom, koristi se drugi model sorpcijskih izotermi, odnosno **Freundlich-ova izoterma**. Ona govori da nisu sva sorpcijska mjesta jednaka. Energija sorpcije ovisi o stupnju prekrivenosti površine sorbensa sorbatom te zbog toga ona nije konstanta tijekom cijelog procesa.[13]

Freundlich-ova izoterma prikazana je izrazom (7):

$$q = K_F \gamma^{\frac{1}{n}} \qquad (7)$$

odnosno (8):

$$\log(q) = \frac{1}{n} \log (\gamma_{eq}/\text{mol } dm^{-3}) + \log K_F \qquad (8)$$

gdje su:

q – masa mikrozagađivala sorbirana po jedinici mase sorbensa (mg/kg);

K_F – Freundlich- ova konstanta (L/mg);

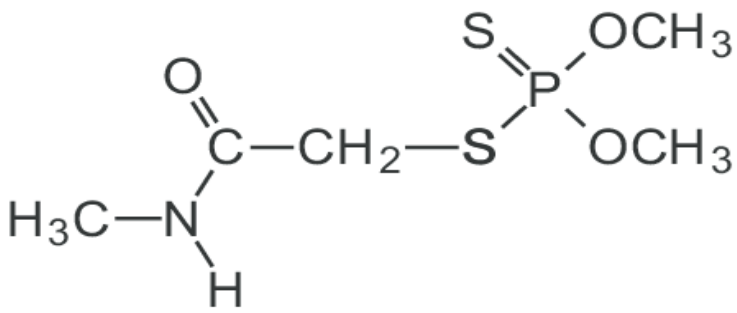
1/n – Freundlich-ov eksponent.

Freundlich-ov eksponent govori da je energija različita tijekom sorpcije, odnosno desorpcije mikrozagađivala na ili unutar sorbensa. Ako je 1/n jednak 1, izoterma je linearna i to znači da je energija konstantna pri svim koncentracijama sorbata. Ako je 1/n manji od 1, izoterma je konkavna, a energija se smanjuje porastom koncentracije sorbata. Ukoliko je 1/n veći od 1, tada je izoterma konveksna, a energija raste porastom koncentracije sorbata. [4]

1.11. Dimetoat

Dimetoat (slika 2) je organofosforni inskticid koji se vrlo često koristi diljem svijeta u poljoprivredi za zaštitu voća, povrća, maslina, žitarica, ukrasnom bilju za suzbijanje insekata. Od njegovog otkrića, 1962. godine, koristi se za suzbijanje velikog broja insekata, kao što su

grinje i lisne uši. Oko 816.466 kg aktivnog sastojka dimetoata primjenjuje se godišnje na poljoprivrednim zemljištima, od toga najviše na pšenici, kukuruzu i pamuku.



Slika 2. Strukturna formula dimetoata

([O, O-dimetil S- (N-metilkarbamoilmetil) fosforoditioat]) [14]

Najznačajnije kemijsko svojstvo dimetoata je velika topljivost u vodi. U čistom stanju je bijela kristalna krutina te ima miris merkaptana, odnosno tiola. Ima niski tlak pare zbog čega nije hlapljiv. U lužnatoj sredini, pH mu je > 7 te nije stabilan. Obično se ne razgrađuje u prisutnosti mikroorganizama. Međutim, mikroorganizmi u muljevima i kanalizacijskim otpadnim vodama koriste dimetoat kao jedini izvor ugljika te na taj način doprinose njegovom smanjuju u okolišu.

Iako dimetoat ima mali afinitet prema tlu, sadržaj organske tvari utječe na njegovo zadržavanje u tlu. Sadržaj organske tvari u tlu povećava sorpcijsku sposobnost dimetoata i time se smanjuje mogućnost prodiranja u podzemne vode. Kontaminirana voda ovim pesticidom predstavlja opasnost po zdravlje i krajolik. Na sudbinu dimetoata u tlu, odnosno njegovo kruženje u prirodi utječu i drugi čimbenici, a to su tip tla i sadržaj vlage u tlu.

Dimetoat inhibira enzim acetilkolinesterazu (AChE) koji se nalazi u insektima, sisavcima, ribama i pticama. Acetilkolinesteraza potiče razgradnju neurotransmitera acetilkolina na kolin

i octenu kiselinu. Inhibicija stvara nakupljanje acetilkolina u živčanim sinapsama. Time se oštećuju živci, što na kraju dovodi do napadaja, iscrpljenosti i moguće smrti.

Ako dimetoat dođe u doticaj sa sisavcima, kukcima i drugim živim bićima može prouzročiti brojne negativne posljedice. Kod biljaka utječe na rast i fotosintezu. Prisutnost velikih koncentracijma pesticida u vodenim sustavima, može dovesti do promjena u plivanju riba. Toksično djelovanje dimetoata uočeno je i na sisavcima kod kojih dovodi do tremora i slabosti, ali i inhibira rast. [15]



Slika 3. Chromogor 40, sadrži 400 g/L dimetoata

(izvor: Sara Marohnić)

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Konvencionalna poljoprivreda nezamisliva je bez uporabe pesticida. Njihovom svakodnevnom primjenom narušava se prirodna ravnoteža, smanjuje se biološka raznolikost, zagađuje se okoliš te sve veći broj ljudi obolijeva od akutnih i kroničnih bolesti. Kruženje i sudbina pesticida u okolišu određene su fizikalnim i kemijskim svojstvima pesticida, ali i brojnim procesima u sustavu tlo-voda. Veliku važnost ima proces sorpcije, odnosno vezivanje pesticida s anorganskim i organskim sastojcima tla. Ciljevi istraživanja bili su proučiti mehanizme sorpcije dimetoata na tlima na području Kvarnera i Slavonije te utvrditi utjecaj pojedinih karakteristika tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata.

3. MATERIJALI I METODE

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

U ovome istraživanju koristile su se sljedeće kemikalije:

- acetonitril (CH_3CN), HPLC Gradient Grade, J.T. Baker, Deventer, Nizozemska
- natrijev hidroksid (NaOH), T.T.T. d.o.o., Sveta Nedjelja, Hrvatska
- natrijev pirofostaf dekahidrat ($Na_4P_2O_7 \times 10\ H_2O$), 99+%, za analizu, Acros Organic, New Jersey, SAD
- natrijev acetat trihidrat, krist. ($C_2H_3NaO_2 \times 3\ H_2O$), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- kalcijev klorid dihidrat (formulska jedinka) 99+%, za analizu, Acros Organic, New Jersey, SAD
- D(+) glukoza (monohidrat) ($C_6H_{12}O_6 \times H_2O$), Merck, Darmstadt, Njemačka
- kalijev bikromat ($K_2Cr_2O_7$), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- fenolftalein ($C_{20}H_{14}O_4$), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- sumporna kiselina (H_2SO_4), Kemika, Zagreb, Hrvatska
- CHROMGOR® 40, tekući koncentrat za emulziju-EC (sadrži 400 g/L aktivne komponente dimetoata, 38% cikloheksanona i 18% Solvessa 150 detergenta), Chromos Agro d.d., Zagreb, Hrvatska
- dimetoat, analitički standard, 99,0 %, dr. Ehrenstorfer, Augsburg, Njemačka

3.1.2. Instrumenti

- **pH – metar**
    - MP 220, Metler Toledo, Njemačka
- **Rotacijska mješalica**
    - Unimax 1010 s inkubatorom, Heidolph, Njemačka
- **Centrifuga**
    - Rottina 420R, Andreas Hettich GmbH & Co. KG, Njemačka
- **Spektrofotometar**
    - UV-VIS Spectroquant® Pharo 100, Merck, Darmstadt, Njemačka
- **Tekućinski kromatograf visoke djelotvornosti (HPLC)**
    - 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, SAD
    - KOLONA: LUNA, C18, veličina zrna punjenja 5 μm, širine i dužine 4,6 x 250 mm (Phenomenex)

3.2. Uzorci tla

Uzorci tla uzeti su s tri lokacije u okolici grada Rijeke, gdje prevladavaju različite vrsta šuma. To su Jelenje koje prekriva bukova šuma (BJ), Plase (Hreljin) u kojoj raste primorski bor (PB) te iz hreljinskog vrta u kojem prevladava bor (VRT). Četvrti uzorak tla je iz Slavonije (SC). Uzorci su uzeti u siječnju 2019. godine. Tlo je bilo prekriveno snijegom. Zbog toga je najprije bilo potrebno ukloniti pokrivač snijega, a zatim na dubini od 25 cm uzeti uzorke tla. Na istoj lokaciji uzorkovano je 5 uzoraka koji su zatim izmiješani i homogenizirani te kao takvi predstavljaju jedan reprezentativan uzorak. Iz uzoraka je uklonjen sav strani materijal, kao što su grančice, kamenčići, iglice i lišće. Nakon usitnjavanja uslijedilo je sušenje u prostoriji s dotokom zraka, ali zaštićenoj od atmosferilija. Osušeno tlo prosijalo se kroz 2 mm sito i kao takvo je spremno za daljnju analizu.

3.3. Metode rada

3.3.1. Određivanje teksturnog sastava tla (s natrijevim pirofosfatom)

Izvagano je 10 g tla (±0,01 g) na tehničkoj vagi u Erlenmeyerovu tikvicu u koju je dodano 25 mL 0,4 M otopine natrijevog pirofosfata ($Na_4P_2O_7 \times 10\ H_2O$). Suspenzija je promiješana i ostavljena preko noći. Drugi dan uzorci tla su stavljeni na rotacijsku miješalicu 6 sati. Nakon toga, uzorci su pomoću boce štrcaljke oprezno prosijani kroz 0,2 mm sito u Novakov cilindar od 1000 mL (slika 4). Čestice tla, zaostale na situ, prebacile su se u Petrijeve zdjelice te su stavljene na otparavanje u sušionik na temperaturu od 95 °C. Ostatak Novakovog cilindra nadopunio se do oznake destiliranom vodom (slika 5). Potom se sadržaj u Novakovom cilindru miješao jednu minutu i pustio da odstoji točno 4 minute i 48 sekundi. Pipeta od 10 mL uronila se u Novakov cilindar na dubinu 10 cm. Nakon isteka vremena suspenzija je otpipetirana u Petrijevu zdjelicu i stavljena u sušionik na otparavanje. Kako bi se odredio udio čestica gline sadržaj je pušten da stoji 4 sata. Nakon toga, 10 mL suspenzije se pipetiralo na dubini od 5 cm. Petrijeve zdjelice s dobivenim uzorkcima stavljene su u sušionik na otparavanje. Poslije

otparavanja (slika 6), sve Petrijeve zdjelice premještene su u eksikator te je sadržaj u zdjelicama vagan do postizanja konstantne mase.



Slika 4. Prosijavanje uzoraka tla kroz 0,2 mm sito u Novakov cilindar



Slika 5. Uzorci tla u Novakovom cilindru

(izvor: Sara Marohnić)



Slika 6. Uzorci tla nakon otparavanja u sušioniku

(izvor: Sara Marohnić)

Prilikom određivanja teksturnog sastava tla čestice se mogu podijeliti u četiri kategorije: krupni pijesak, glinu, prah i sitni pijesak. Izravnom metodom mogu se odrediti krupni pijesak i glina, dok se prah i sitni pijesak određuju računski. U krupni pijesak svrstane su čestice veličine 2-0,2 mm i one se određuju pomoću sita. Pipetiranjem na dubini 5 cm, nakon 4 sata mogu se odrediti čestice manje od 0,002 mm, odnosno glina. Čestice praha, veličine 0,02- 0,002 mm, određuju se na način da se od udjela praha i gline zajedno (pipetiranje na dubini 10 cm, nakon 4 minute i 48 sekundi) oduzme udio čestica gline. Ako se od 100%-tnog udjela oduzme udio ostalih čestica dobije se sitni pijesak, tj. čestice veličine 0,2-0,02 mm. [16]

3.3.2. Određivanje pH reakcije tla u vodi i otopini $CaCl_2$

Izvagano je 10 g (±0,01 g) uzorka tla na tehničkoj vagi. Uzorci tla se preliju s 25 mL destilirane vode, odnosno 0,01 M $CaCl_2$ x 2 H_2O. Suspenzije su miješane 30 minuta na rotacijskoj miješalici, a nakon toga filtrirane kroz obični filter papir (slika 7). pH dobivenih suspenzija određuje se pH-metrom koji se najprije mora kalibrirati pomoću pufera poznate pH vrijednosti (slika 8).



Slika 7. Filtriranje suspenzije uzoraka tla



Slika 8. Mjerenje pH suspenzije tla pomoću pH-metra

(izvor: Sara Marohnić)

Klasifikacijom po Schefferu i Schachtschabelu (tablica 3) [17] , tlo se prema očitanim pH vrijednosti može svrstati u izrazito kiselo, jako kiselo, umjereno kiselo, slabo kiselo, neutralno, slabo alkalno, umjereno alkalno, jako alkalno te izrazito alkalno tlo.

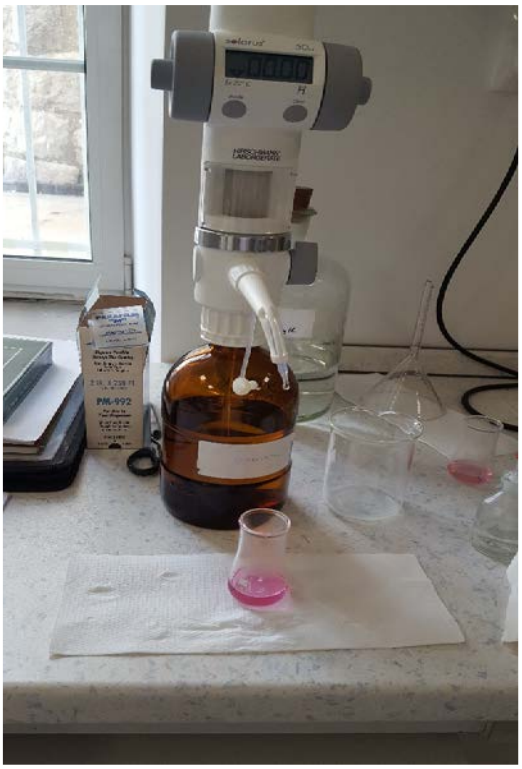
Tablica 3. Klasifikacija tla po Schefferu i Schachtschabelu

Područje pH vrijednosti	**Klasifikacija tla**
< 4,0	izrazito kiselo tlo
4,0 – 4,9	jako kiselo tlo
5,0 – 5,9	umjereno kiselo tlo
6,0 -6,9	slabo kiselo tlo
7,00	neutralno tlo
7,1 – 8,0	slabo alkalno tlo
8,1 – 9,0	umjereno alkalno tlo
9,1 – 10,0	jako alkalno tlo
> 10,0	izrazito alkalno tlo

3.3.3. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla

Za određivanje hidrolitičke kiselosti 20 g (±0,01 g) tla pomiješano je s 50 mL 1 M CH_3COONa. Dobivena suspenzija stavlja se na rotacijsku miješalicu 1 sat, nakon čega se filtrira kroz obični

filter papir. Poželjno je dobiti čim bistriji filtrat. 10 mL dobivenog filtrata zagrije se do vrenja, dodaju se dvije kapi fenolftaleina te se suspenzija titrira s 0,1 M NaOH do promjene boje u ružičastu (slika 9).



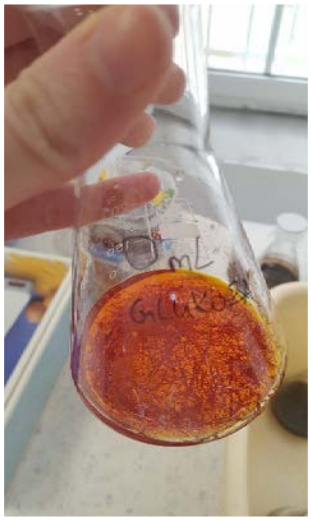
Slika 9. Automatsko titriranje suspenzije uzorka tla s NaOH

(izvor: Sara Marohnić)

3.3.4. Određivanje sadržaja humusa u tlu bikromatnom metodom

Izvaže se 1 g tla (±0,01 g) u Erlenmeyerovu tikvicu (ako je tlo bogato organskim tvarima onda 0,25 g) te se u digestoru tlo prelije s 30 mL 0,33 M $K_2Cr_2O_7$ i 20 mL koncentrirane sumporne kiseline. Kao standard služi 1%-tna otopina glukoze od koje su pripremljena različita razrjeđenja s dodatkom otopine glukoze od 0; 0,1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.75; 1.0; 1.5; 2.0 mL (slika 10). U otopine standarda također se dodaje 30 mL 0,33 M $K_2Cr_2O_7$ i 20 mL koncentrirane sumporne kiseline. Dobiveni uzorci i radni standardi glukoze (slika 11) stavljaju se u sušionik

na 100 °C tijekom 90 minuta. Naredni dan se mjeri apsorbancija pomoću spektrofotometra na 585 mm (slika 12).



Slika 10. Radni standard glukoze



Slika 11. Pripremljeni uzorci i radni standardi glukoze

(izvor: Sara Marohnić)



Slika 12. Spektrofotometar

(izvor: Sara Marohnić)

3.4. Priprema otopine dimetoata za sorpcijske procese

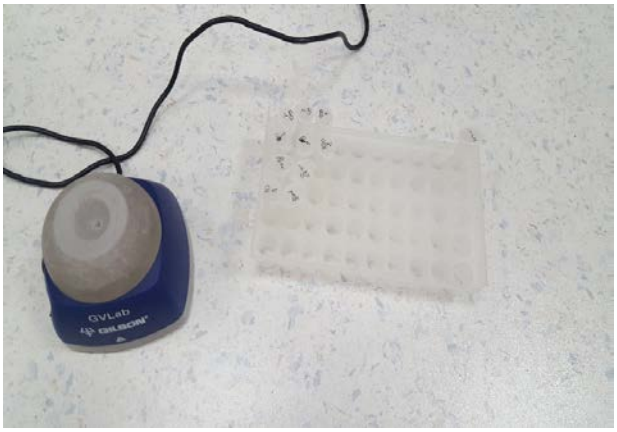
Za pripremu ishodne otopine dimetoata, masene koncentracije 1000 mg/L, upotrijebljen je tekući koncentrat za emulziju Chromogor 40 koji sadrži 400 g/L dimetoata. Ishodni koncentrat razrijedio se acetonitrilom. Potom su od ishodne otopine dimetoata pripremljena razrjeđenja koncentracija: 5, 10, 20, 40, 60, 100 mg/L. Zadane koncentracije razrjeđuju se s prethodno pripremljenom 0,01 M otopinom kalcijevog klorida.

Za izradu kalibracijskog pravca pripremljena je standardna otopina dimetoata (analitički standard, 99,0 %, Dr. Ehrenstorfer, Njemačka) otapanjem u acetonitrilu HPLC čistoće. Od standardne otopine napravljena su razrjeđenja sa smjesom otopine acetonitril:voda u omjeru 50:50 (V/V) na osnovu kojih je izrađen kalibracijski pravac.

3.5. Sorpcijski procesi

Prilikom određivanja sorpcijskog kapaciteta tla za dimetoat potrebno je pripremiti uzorke tla u duplikatu. U svaki uzorak od 5 g (±0,01 g) tla dodano je 25 mL 0,01 M $CaCl_2$ s odgovarajućom koncentracijom dimetoata. Suspenzije se homogeniziraju te se stavljaju na rotacijsku miješalicu tijekom 24 sata. Idući dan slijedi centrifugiranje na 4500 okretaja u minuti na 20 °C, 32 minute. 1 mL supernatanta se filtrira pomoću celuloznog 0,45 μm filtera. Filtrirani uzorci su spremni za daljnju HPLC analizu (slika 14).





Slika 13. Priprema uzoraka za centrifugiranje

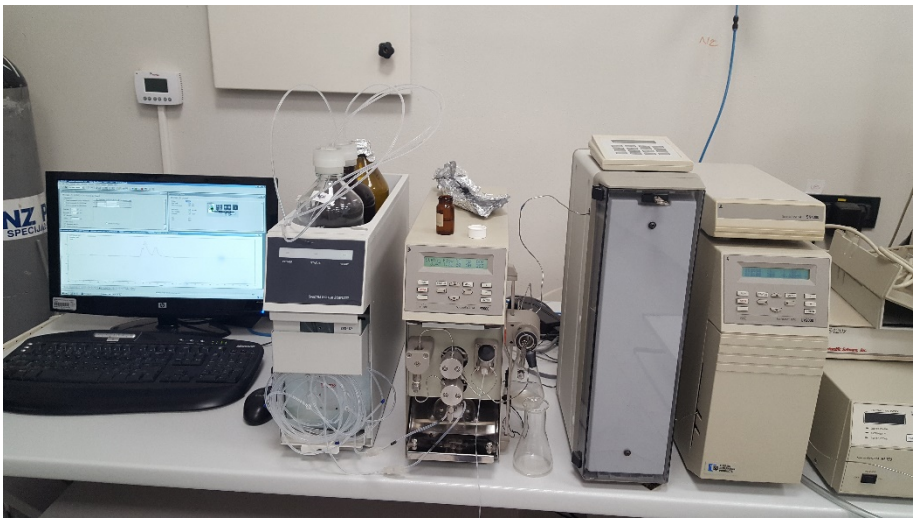
Slika 14. Uzorci za kromatografsku analizu dimetoata

(izvor: Sara Marohnić)

3.6. Kromatografska analiza dimetoata

Filtrirani uzorci analizirani su na visoko djelotvornoj tekućinskoj kromatografiji (slika 15). 20 µL profiltriranog uzorka se injekcijskom špricom unosi u injektor. Pokretnu fazu čini smjesa otapala, voda i acetonitril (50:50, V/V)

Protok kroz kolonu je 1 mL/min, a tlak iznosi oko 280-300 bara. Kao detektor koristi se apsorpcijski detektor koji radi na jednoj valnoj duljini (200 nm). Vrijeme trajanja analize je 5 minuta. Iz kromatograma su očitane površine i vremena zadržavanja (RT) za svaki uzorak. Na temelju kalibracijskog pravca standardnih otopina dimetoata određena je koncentracija analiziranih uzoraka.



Slika 15. Visoko djelotvorna tekućinska kromatografija (HPLC)

(izvor: Sara Marohnić)

3.7. Statistička analiza podataka

Rezultati su prikazani kao interval pouzdanosti oko srednje vrijednosti. Statistička usporedba vrijednosti analiziranih parametara tla provedena je pomoću programske podrške Statistica® 12.0 (StatSoft, Tulsa, SAD) uz korištenje neparametrijskog testa Kendall-Tau i metode generalne regresije. Granica pouzdanosti iznosila je 5% ($p<0,05$). Pomoću programske podrške Wolfram Research Mathematica® 7.0 (WolframResearch Co., Ilinois, SAD) izvršena su sorpcijska testiranja.

4. REZULTATI S RASPRAVOM

4.1. Teksturni sastav tla

Od fizikalnih osobina tla analiziran je teksturni sastav tla određen pomoću natrijevog pirofosfata. Kako je tlo niz zbijenih čestica, $Na_4P_2O_7 \times 10\ H_2O$ koristi se u svrhu dezagregacije, odnosno razdvajanja čestica prema različitim veličinama. Rezultati analize teksturnog sastava tla prikazani su u tablici 4.

Tablica 4. Teksturni sastav tla

Naziv uzorka tla	Oznaka uzorka tla	Krupni pijesak (%)	Prah (%)	Glina (%)	Sitni pijesak (%)
Slavonija-crnica	SC	1,53	31,37	47,85	19,24
Plasa-bor	PB	14,85	10,69	26,77	47,69
Jelenje-bukva	BJ	14,86	10,68	22,16	52,30
Vrt	VRT	19,38	22,38	40,36	17,88

Na temelju podjele na frakcije po Atterbergu, uzorak SC spada u tešku glinu (preko 75%), PB i BJ u pjeskovitu ilovaču (30 – 45%), a VRT u glinastu ilovaču (63%).

Analizirano tlo s područja Slavonije (SC) je glineno tlo. Glina vrlo dobro veže vodu i zbog toga bubri i ljepljiva je. Voda slabo cirkulira pa su glinena tla nakon oborina često poplavljena. U suhom stanju su tvrda i hladna. Imaju izrazito loše fizikalne značajke i teško se obrađuju.

Ilovasta tla, u koja spadaju analizira tla PB i BJ, najpogodnija su za obradu te uzgoj različitih vrsta voća i povrća. Posjeduju karakteristike glinastih i pjeskovitih tala. Dobro zadržavaju vodu, a ona kroz tlo sporo prolazi i biljke dulje opskrbljuje vlagom. Također su bogate organskom tvari i mikroorganizmima.

Određena je i teksturna oznaka tla podjelom po Driesenu koja uzima u obzir glinu, prah i pijesak (slika 1). Uzorak BJ (manje od 25% sadržaja gline) svrstan je u skupinu pjeskovitih ilovača, dok ostali uzorci, SC, PB i VRT pripadaju pjeskovitim glinušama (više od 25% gline). Provedeno je istraživanje na tlima sjeverne Hrvatske. Određeno je da tla imaju 19,9% gline, 24,8% praha, 15,3% sitnog pijeska te 7,2% krupnog pijeska. Rezultati se ne podudaraju s analiziranim tlima. Razlog tome može biti različita metoda određivanja teksturnog sastava tla.[18]

4.2. pH reakcija tla u vodi i otopini $CaCl_2$ i hidrolitička kiselost

Jedno od najvažnijih kemijskih osobina tla je njegova kiselost. Ona može biti kisela, neutralna ili lužnata. Ispitivanje kiselosti uzoraka tla provedeno je u vodi, otopini $CaCl_2$ te je analizirana i njihova hidrolitička kiselost. Rezultati analize prikazani su u tablici 5.

Tablica 5. pH reakcija tla u vodi i otopini $CaCl_2$ i hidrolitička kiselost (HK)

Oznaka uzorka tla	pH (H_2O)	pH ($CaCl_2$)	HK (cmol/kg)
SC	6,34 ± 0,06	6,04 ± 0,08	27,78
PB	6,39 ± 0,05	6,11 ± 0,06	11,2
BJ	6,29 ± 0,06	6,09 ± 0,06	11,42
VRT	6,22 ± 0,18	6,14 ± 0,04	10,32

Aktualna kiselost mjerena je u redestiliranoj vodi, a izmjenjiva u 0,01 M otopini $CaCl_2$. Aktualna kiselost nastaje zbog prisutnosti slobodnih iona, najčešće H^+, Al^{3+}, OH^-. Izmjenjiva kiselost je posljedica primjene veće količine gnojiva u obliku neutralnih soli. Pomoću izmjenjive kiselosti tla može se procijeniti stanje sorpcijskog kompleksa tla.

Prema klasifikaciji po Schefferu i Schachtschabelu sva tla svrstavaju se u slabo kisela tla (raspon pH vrijednosti između 6,0 i 6,9). Srednja pH vrijednost aktualne kiselosti ispitivanih

uzoraka tla iznosi 6,31. Uzorak VRT ima najnižu pH vrijednost i ona iznosi 6,22 (± 0,18), dok PB mjeri najvišu pH vrijednost, 6,39 (± 0,05). Srednja vrijednost izmjenjive kiselosti je 6,10. Najniža vrijednost izmjerena je kod uzorka SC, 6,04 (± 0,08). Najvišu vrijednost ima VRT i ona iznosi 6,14 (± 0,04).

Vukadinović V. i suradnici [19] su dobili slične rezultate u istraživanju provedeno na tlima u Slavoniji. Aktualna kiselost je u prosjeku iznosila 6,22, dok je izmjenjiva bila nešto manja (5,49). Martinović J., Vranković A., Kutle A. [20] proveli su istraživanje na tlima u šumi bukve i jele u zapadnoj Hrvatskoj. pH vrijednost iznosila je 6,00 što je vrlo slično uzorku BJ gdje također prevladava bukva.

Za rast i uzgoj biljaka najvažnije je osigurati dovoljno organskih tvari. Na njihovo kretanje kroz tlo znatno utječe reakcija u tlu. Slabo kiselo i neutralno tlo najpogodnije je za većinu biljaka. Dobiveni rezultati pokazuju da su blizu idealnog, odnosno da sva tla pogoduju rastu većine biljaka. Blago sniženje kiselosti tla uzoraka SC i VRT može se objasniti činjenicom da su tla tretirana gnojivom te je prisutna kontinuirana obrada terena.

Potencijalnu kiselost tla određuje hidrolitička kiselost. Ona se najčešće određuje kod utvrđivanja potrebe za kalcizacijom ili kod određivanja ukupne potencijalne kiselosti nekog tla. Srednja vrijednost HK iznosi 15,18 cmol/kg. Uzorak SC bilježi najvišu hidrolitičku vrijednost i ona iznosi 27,78 cmol/kg, a najnižu vrijednost od 10,32 cmol/kg ima VRT. Prosječna vrijednost hidrolitičke kiselosti prema istraživanju Vukadinovića V. i suradnika [19] iznosila je 6,22 što je puno niže u odnosu na analizirane uzorke što može biti uzrokom otapanja kalcizacijskog materijala u tlu.

Vrlo je bitno poznavati reakciju tla zbog potrebe za kalcizacijom kod izrazito kiselih tala. Kalcij je neophodan element u ishrani biljaka pa je važno nadoknaditi njegov manjak u kiselim tlima. U slučaju izrazito lužnatih tala potrebno je provesti acidifikaciju, odnosno zakiseljavanje tla. Postupak se provodi u tlima gdje biljke za uzgoj zahtjevaju nižu pH vrijednost.

4.3. Udio organske tvari u tlu

Humus povoljno djeluje na fizikalna svojstva tla. Povećava kapacitet skladištenja vode te osigurava povoljan toplinski i zračni režim. Ujedno je i skladište biljnih hranjivih tvari, izvor energije za mikroorganizme, a količina humusa određuje njegovu plodnost. Međutim, obradom tla ubrzavaju se procesi razgradnje humusa zbog čega poljoprivredna tla imaju mali udio organske tvari.

Tlo bogato humusom je tamno, brže se zagrijava, bolje upija vodu i zbog toga se lakše obrađuje. Također se smanjuje i mogućnost erozije. Poznavanje sadržaja humusa od iznimne je važnosti prilikom uzgoja različitih vrsta voća i povrća. Tablica 6. prikazuje udio organske tvari u analiziranim tlima.

Tablica 6. Udio organske tvari u tlu.

oznaka	**Ukupni OC**	
	mg OC	**% C**
VRT	19,84	8,72
SC	33,75	13,25
PB	22,47	9,50
BJ	21,20	2,31

*ukupni OC- ukupni humus, OC- udio organskog ugljika u analiziranim tlima, % C- postotak humusa u tlu

Humus se najvećim dijelom (50-60%) sastoji od ugljika. Njegov sadržaj u tlu određen je bikromatnom metodom.

Na temelju podjele prema Gračaninu [21], uzorci VRT i PB (% C = 8,72 i 9,50) spadaju u jako humozna tla, SC (% C = 13,25) u vrlo jako humozna tla, dok BJ (% C = 2,31) pripada skupini slabo humoznih tala. Uzorci VRT i SC se tretiraju gnojivom što objašnjava činjenicu povećanog

udjela ugljika. Uzorak PB se ne obrađuje. Kod njega je proces razgradnje i nastanka humusa u ravnoteži te zbog toga ima velik postotak ugljika u tlu.

Biško i sur. utvrdili su količinu humusa na tlima na području 16 županija Hrvatske. Sadržaj humusa Primorsko-goranske županije iznosio je 3,32% što je i najveća vrijednost u odnosu na druge županije. Za Primorje nije karakteristična učestala i intenzivna obrada tla zbog čega je i sadržaj organske tvari veći u odnosu na druge županije. Vrijednost humusa u Požeško-slavonskoj županiji iznosio je 1,62%. [22]

U svojim istraživanjima na području Slavonije i Baranje, Vlaović, je utvrdio količinu humusa u analiziranim tlima. Vrijednost humusa bila je 2,89% što tla svrstava u slabo humozna. [23]

Učestala obrada i pojačana proizvodnja uzrokuje narušavanje površinskog sloja tla i vodozračnih odnosa u tlu. Da bi postigle visokorodne prinose, biljke koriste sve veće količine hranjivih tvari i na taj način se smanjuje udio organske tvari u tlu.

4.4. Sorpcijski kapacitet eksperimentalnih tala za dimetoat

Za konstrukciju sorpcijskih izotermi korištena su dva nelinearna modela, Freundlich-ov i Langmuir-ov model te linearan model ravnotežne raspodjele. Pomoću statističkih pokazatelja kvadratnog odstupanja (R^2), pogreške $\chi 2$ testa i koeficijenta varijance korijena srednjeg kvadratnog odstupanja utvrđeno je podudaranje eksperimentalnih podataka s vrijednostima dobivenih modelom. Tablica 7 prikazuje sorpcijske koeficijente dimetoata s pripadajućim korelacijskim koeficijentima na analiziranim uzorcima tla.

Najvišu vrijednost kvadratnog odstupanja za sva tri modela, Freundlich-ov, Langmuir-ov i model ravnotežne raspodjele, ima uzorak VRT (0,9962; 0,9997; 0,9997), dok najnižu vrijednost ima uzorak BJ (0,8909; 0,9735; 0,9871). Najviša vrijednost pogreške $\chi 2$ testa kod Freundlich-ovog modela dobivena je za uzorak SC (14,61%), a kod Langmuir-ovog modela najvišu vrijednost ima uzorak BJ (16,08%). Kod oba modela najnižu vrijednost ima uzorak VRT (1,66%). Vrijednosti koeficijenta varijance korijena srednjeg odstupanja kod Freundlich-ovog modela više teže ka nuli. Zbog veće točnosti statističkih pokazatelja dobivenih kod Freundlich-ovog modela on se koristi za daljnje objašnjenje sorpcijskog ponašanja dimetoata u analiziranim uzorcima tla.

Freundlich-ova izoterma koristi se za razumijevanje procesa fizičke sorpcije prilikom kojeg dolazi do stvaranja slabih veza između sorbata i sorbensa. Brzine vezivanja su velike pa se ravnoteža lako uspostavlja. Freundlich-ov model ukazuje na odvijanje sorpcije u više stupnjeva zbog čega ne postoji maksimum sorpcijskog procesa. [24]

Tablica 7. Sorpcijski koeficijenti (K_F, K_L, K_D) s pripadajućim korelacijskim koeficijentima na analiziranim uzorcima tla.

	Freundlich-ova izoterma					**Langmuir-ova izoterma**					**Model ravnotežne raspodjele**	
oznaka tla	**K_F / (mg/kg)/(mg/L)$^{1/n}$**	**1/n**	**R^2**	**χ^2**	**SRMSE**	**K_L / (L/mg)**	**q_{max} / (mg/kg)**	**R^2**	**χ^2**	**SRMSE**	**K_D**	**R^2**
VRT	3,38	1,0858	0,9997	1,66	0,021	0,52	4,55995	0,9997	1,66	0,021	2,48	0,9962
SC	1,50	0,8999	0,9810	14,61	0,184	31,71	0,07	0,9793	15,25	0,235	2,33	0,9527
PB	4,58	1,2405	0,9950	7,12	0,09	0,22	8,74	0,9920	9,01	0,113	2,12	0,9546
BJ	8,34	1,4502	0,9871	11,22	0,14	0,14	14,69	0,9735	16,08	0,201	2,41	0,8909

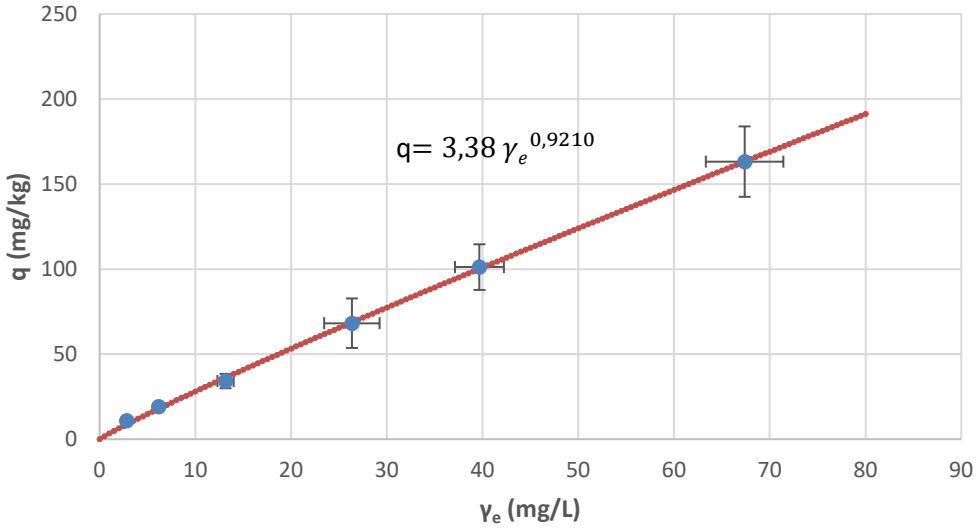
*KF- Freundlich-ov koeficijent, 1/n- koeficijent nelinearnosti, R^2- kvadratno odstupanje, pogreška $\chi 2$ testa, SRMSE- koeficijent varijance korijena srednjeg kvadratnog odstupanja, K_L- Langmuir-ova konstanta, q_{max}- maksimalna sorbirana količina sorbata, K_D-koeficijent raspodjele

Slika 16. prikazuje sorpcijske izoterme dimetoata na analiziranim uzorcima tla VRT, SC, PB i BJ. Prikazana je ovisnost udjela dimetoata sorbiranog na ispitivanim uzorcima tla u odnosu na ravnotežnu koncentraciju. Točke predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok su vrijednosti dobivene Freundlich-ovim modelom prikazane punim linijama.

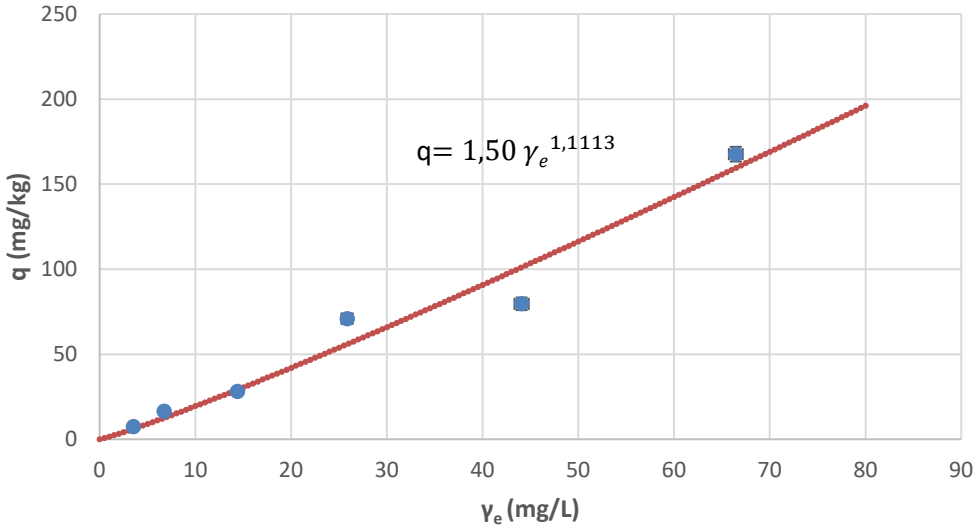
Apscica predstavlja ravnotežnu koncentraciju dimetoatu u vodenoj fazi, dok ordinata prikazuje masu dimetoata sorbiranog po jedinici mase sorbensa. Freundlich-ov eksponent (1/n) ukazuje na energetsku heterogenost površine. Prema Freundlich-ovom koeficijentu, uzorak BJ ima najvišu vrijednost i ona iznosi 8,34 (mg/kg)/(mg/L)$^{1/n}$. Uzorak SC ima najnižu vrijednost K_F, 1,50 (mg/kg)/(mg/L)$^{1/n}$.1/n označava koeficijent nelinearnosti, odnosno govori da se energija mijenja tijekom procesa sorpcije. Za uzorak SC izoterma je konkavna (1/n = 0,8999) što znači da porastom koncentracije dimetoata slobodna energija za daljnju sorpciju opada. Za ostala tri uzorka, VRT, PB, BJ izoterma je konveksna (1/n =1,0858; 1,2405; 1,4502), odnosno porastom koncentracije dimetota raste i slobodna energija sorpcije

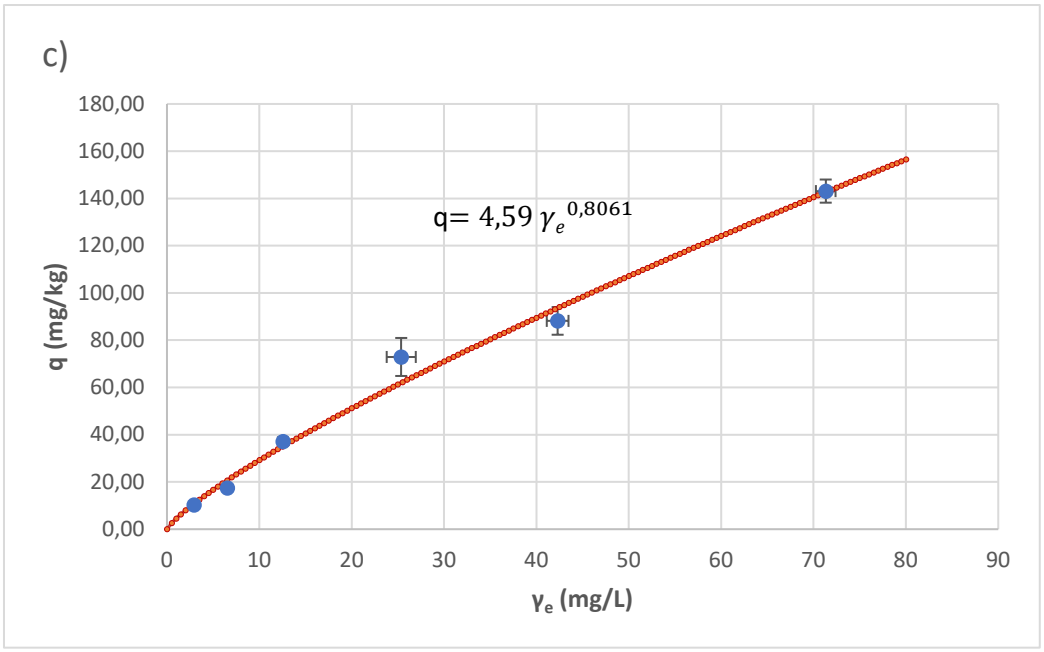
Prema slici 16. svi analizirani uzorci imaju L-tip sorpcijske izoterme. Dimetoat ima visok afinitet prema analiziranim uzorcima tla. Do smanjenja sorpcije dolazi uslijed smanjenog broja slobodnih mjesta za vezivanje dimetoata na čestice tla. Kod Freundlich-ovog modela na analiziranim uzorcima tla ne postiže se plato jer se sorpcija odvija u više stupnja. [25]

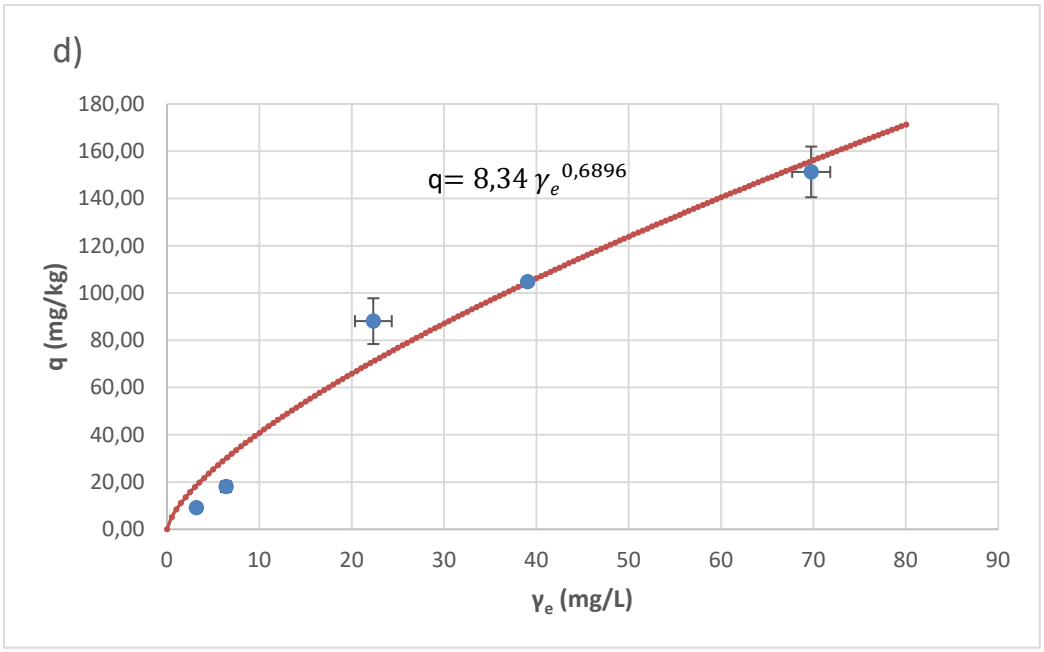
a)


q= 3,38 $\gamma_e^{0,9210}$
q (mg/kg)
γ_e (mg/L)
0
50
100
150
200
250
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90

b)


q= 1,50 $\gamma_e^{1,1113}$
q (mg/kg)
γ_e (mg/L)
0
50
100
150
200
250
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90





Slika 16.- Freundlich-ove izoterme za uzorke tla: a) Vrt (VRT), b) Slavonija-crnica (SC), c) Plasa-bor (PB), d) Jelenje-bukva (BJ).

4.5. Koeficijent raspodjele dimetoata između vode i organskog ugljika

U tablici 8. prikazane su vrijednosti Freudlich-ova koeficijenta, udio organskog ugljika te koeficijent raspodjele dimetoata između vode i organskog ugljika.

Tablica 8. Freundlich-ov koeficijent (K_F), udio organskog ugljika u analiziranim tlima (OC) i koeficijent raspodjele dimetoata između vode i organskog ugljika (K_{OC})

Oznaka uzorka	**K_F / (mg/kg)/(mg/L)$^{1/n}$**	**mg OC**	**K_{OC} / (L/kg)**
SC	1,50	19,84	17,25
PB	4,58	33,75	34,55
BJ	8,34	22,47	87,87
VRT	3,38	21,20	146,56

Koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između vode i organskog ugljika (K_{OC}) koristi se za usporedbu koeficijenata raspodjele na različitim tlima, na kojima udio organske tvari nije jednak. Definiran je kao konstanta određenog spoja iako je eksperimentalno utvrđeno da na raspodjelu organskih mikrozagađivala u sustavu tlo-voda utječu udio i vrsta organske tvari. [26]

Kod nelinearnih modela koji se koriste za razumijevanje sorpcijskog ponašanja mikrozagađivala, K_{OC} ovisi o ravnotežnoj koncentraciji sorbata u vodenoj fazi. Te dvije vrijednosti odnose se obrnuto proporcionalno. Smanjenjem ravnotežne koncentracije sorbata u vodenoj fazi raste vrijednost K_{OC}, dok se povećanjem koncentracije sorbata K_{OC} smanjuje i obrnuto. [27]

Pomoću vrijednosti K_{OC} može se utvrditi pokretljivost dimetoata i drugih mikrozagađivala u okolišu. McCall [28] je grupirao pokretljivost mikrozagađivala u šest grupa prema K_{OC} vrijednostima:

- < 50 izrazito visoka pokretljivost,
- 50 – 150 visoka pokretljivost,
- 150 – 500 srednja pokretljivost,
- 500 – 2500 umjerena pokretljivost,
- 2500 – 5000 slaba pokretljivost,
- >5000 potpuno nepokretno.

Prema navedenoj klasifikaciji, uzorci SC (17,25 L/kg) i PB (34,55 L/kg) imaju izrazito visoku pokretljivost, a uzorak BJ (87,87 L/kg) i VRT (146,56 L/kg) visoku pokretljivost. Ako K_{OC} vrijednost i udio organske tvari pada pokretljivost dimetoata raste. Taj podatak ne vrijedi kod uzorka PB. On ima najveći udio organske tvari (mg OC=33,75), ali prema K_{OC} vrijednosti pripada skupini izrazito visoke pokretnosti. Osim organske tvari, na pokretljivost dimetoata u tlu, utječe i aktivna komponenta anorganske frakcije, tj. frakcija gline. Povećanjem udjela gline smanjuje se pokretljivost dimetoata. Uzorak SC ima najveći udio gline (48%) u odnosu na druge analizirane uzorke. Međutim, prema McCall-u pokazuje visoku pokretljivost.

Alfonso L.F. i suradnici [8] su za ilovaču dobili K_{OC} vrijednost 81,6. Udio organske tvari iznosio je 2,21. Rezultati se podudaraju s vrijednostima na analiziranom uzorku, BJ.

4.6. Statistička analiza sorpcije dimetoata

Kendall Tau je neparametrijski korelacijski test koji prikazuje odnos između rangiranih podataka, u ovom slučaju odnos između karakteristika tla i sorpcijskog ponašanja dimetoata. Pad vrijednosti varijable označava negativnu korelaciju, dok porast prikazuje pozitivnu korelaciju.

Vrijednosti Kendall Tau korelacijskog koeficijenta za karakteristike tla te sorpcijsko ponašanje dimetoata prikazane su u tablici 9.

Pomoću Kendall Tau testa određen je odnos između karakteristika tla i sorpcijskih koeficijenta K_F i 1/n. Pozitivna korelacija, kod karakteristika tla, dobivena je kod odnosa gline s prahom te kod odnosa ukupnog humusa prema sitnom pijesku i aktualnoj kiselosti. Najveća negativna korelacija dobivena je za odnos hidrolitičke kiselosti s izmjenjivom kiselosti u $CaCl_2$.

Kod sorpcijskih koeficijenata, K_F i 1/n, najveća pozitivna korelacija dobivena je za odnos 1/n s prahom te 1/n s glinom, a negativna korelacija za odnos K_F i praha, odnosno gline, kao i međusobna negativna korelacija navedenih statističkih pokazatelja. Vidljivo je da dok odnos između K_F s pojedinim karakteristikama tla rastu, za isti odnos 1/n s karakteristikama tla opadaju i obrnuto. Nije pronađena povezanost između sorpcijskih koeficijenata s aktualnom, izmjenjivom i hidrolitičkom kiselosti.

Tablica 9. Kendall Tau korelacijski koeficijent karakteristika tla i sorpcijski koeficijent dimetoaza za uzorke tla SC, PB, BJ, VRT

Varijable	Krupni pijesak	Prah	Glina	Sitni pijesak	pH (H_2O)	pH ($CaCl_2$)	HK	mg OC	% OC	K_F	1/n
Krupni pijesak	1,00										
Prah	-0,33	1,00									
Glina	-0,33	**1,00**	1,00								
Sitni pijesak	0,00	-0,67	-0,67	1,00							
pH (H_2O)	-0,67	0,00	0,00	0,33	1,00						
pH ($CaCl_2$)	0,67	0,00	0,00	-0,33	-0,33	1,00					
HK	-0,67	0,00	0,00	0,33	0,33	-1,00	1,00				
mg OC	0,00	-0,67	-0,67	0,33	0,33	0,33	-0,33	1,00			
% OC	-0,33	-0,33	-0,33	0,67	0,67	0,00	0,00	0,67	1,00		
K_F	0,33	**-1,00**	**-1,00**	0,67	0,00	0,00	0,00	0,67	0,33	1,00	
1/n	-0,33	**1,00**	**1,00**	-0,67	0,00	0,00	0,00	-0,67	-0,33	**-1,00**	1,00

*HK- hidrolitička kiselost, mg OC- ukupni humus

Osim neparametrijskog testa Kendall Tau, korištena je i višestruka linearna regresija za analizirane uzorke. Neparametrijski testovi istovremeno uspoređuju veći broj karakteristika tla i sorpcijskih koeficijenata. Višestruka linearna regresija analizira odnose različitih parametara tla i utvrđuje njihov utjecaj na sorpcijsko ponašanje. U tablici 10 prikazane su jednadžbe višestruke linearne regresije korelacijskih koeficijenata karakteristika tla i Freundlich-ovog koeficijenta.

Tablica 10. Višestruka linearna regresija korelacijskih koeficijenata karakteristika tla i Freundlich-ovog koeficijenta (K_F).

Sorpcijski koefijent	**Sorpcijska višestruka linearna regresija**	**R^2**
K_F	K_F = -0,287 glina – 0,001 HK – 0,216 mg OC + 19,582	1,00
K_F	K_F = 0,158 krupni pijesak + 0,786 prah -0,817 glina + 15,703	1,00

Ispitivanjem utjecaja karakteristika tla na sorpcijsko ponašanje dimetoata pomoću neparametrijskog testa utvrđeno je da velik broj parametara tla utječe na procese sorpcije. Višestrukom linearnom regresijom utvrđeno je prah i krupni pijesak dominantno utječu na sorpcijsko ponašanje dimetoata. Prema statističkoj analizi se može zaključiti da se sorpcijsko ponašanje dimetoata u analiziranim tlima ne može objasniti pojedinačnim karakteristikama tla, već njihovim zajedničkim djelovanjem.

Slične rezultate za opisivanje procesa sorpcije dimetoata dobili su Vagi i sur. [29] koristeći tri grčka tla iz regije otoka Mytilene, svaki s različitim pH, sadržajem gline i organske tvari. Dobivene su sorpcijske izoterme L-oblika što znači da se sorpcija smanjuje prilikom smanjenja broja slobodnih mjesta za vezivanje sorbata na sorbensu. Al Kuisi [30] je dobio slične rezultate u istraživanju sorpcije dimetoata na osam tipova tla. Vrijednost pH je iznosila 8,0-8,5, udio organskog ugljika bio je 0,73-2,9%, a sadržaj gline bio je 5,9-15%. K_F vrijednosti bile su u rasponu od 1,0 do 10,0. Rezultirajuće izoterme su imale L-oblik, što znači da porastom koncentracije dimetoata afinitet za sorpciju tla opada.

Prema navedenih istraživanjima [29,30] te na temelju dobivenih podataka za analizirane uzorke tla, VRT, SC, PB i VRT može se pretpostaviti da na nelinearnost izotermi utječu organska tvar i udio gline. Povećanje udjela gline rezultira smanjenjem pokretljivosti dimetoata. Tla s višim udjelom organske tvari imaju veći stupanj nelinearnosti, što se poklapa s rezultatima u literaturi. [31]

5. ZAKLJUČAK

Zaključci provedenog istraživanja su:

- Prema teksturnom sastavu uzorak SC spada u tešku glinu (preko 75%), PB i BJ u pjeskovitu ilovaču (30 – 45%), a VRT u glinastu ilovaču (63%). Glinasta tla su ljepljiva, hladna i teško se obrađuju. Ilovasta tla bogata su organskom tvari i najpogodnija za obradu i uzgoj biljaka.
- Analizirana tla svrstavaju se u slabo kisela tla (pH= 6,22- 6,39).
- U jako humozna tla (%C= 8,72- 13,25) svrstavaju se VRT, SC i PB, a BJ (%C = 2,31) pripada skupini slabo humoznih tla.
- Freundlich-ovim modelom pomoću sorpcijskih izotermi za dimetoat dobivene su izoterme L-tipa za sva tri uzorka, SC, PB i BJ i VRT.
- Na pokretljivost dimetoata utječu koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode te udio organskog ugljika.
- Višestrukom linearnom regresijom utvrđeno je da prah i krupni pijesak također utječu na sorpcijsko ponašanje dimetoata.
- Dimetoat ima visoku pokretljivost, brže prodire kroz pore tla do podzemnih voda koje se često koriste kao izvor vode za piće.
- Vrlo je važno primjenjivanje dimetoata na propisan način, poštivanje karence, a prilikom rukovanja s njim obavezno je korištenje zaštitne opreme.

6. LITERATURA

1. Srpak M., Zeman S. (2018.): Održiva ekološka poljoprivreda, Pregledni rad, Međimursko veleučilište u Čakovcu

2. Škorić A. (1991.): Sastav i svojstva tla, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb

3. Vukadinović V., Vukaninović V. (2018): Zamljišni resursi, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, str. 29-45.

4. Broznić D. (2010): Sorpcija – desorpcija imidakloprida i 6-kloronikotinske kiseline na tlima priobalja Republike Hrvatske, Doktorska disertacija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

5. Škorić A., (1982): Priručnik za pedološka istraživanja, Fakultet poljoprivrednih znanosti, Zagreb

6. Driessen P. (1998): Lecture notes on the major soils of the world, Agricultural University Wageningen and Katholieke Universiteit Leuven, Belgium

7. zakon.hr; Zakon o održivoj uporabi pesticida, pročišćeni tekst zakona, Narodne novine broj 14/14, 115/18, na snazi od 01.01.2019.

8. Alfonso L. i suradnici (2016): Adsorption of organophosphorus pesticides in tropical soils: The case of karst landscape of northwestern Yucatan, Faculty of Engineering, Postgraduate and Research Unit, Autonomous University of Yucatan, Mexico

9. Valić S., Petković Didović M., Dubrović I. (2018): Priručnik za vježbe iz fizikalne kemije, Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, str. 9-10.

10. Aboul-Kassim T.A.T., Simoneit B.R.T. (2001): The Handbook of Environmental Chemistry: Pollutant Solid Phase Interaction Mechanisms, Chemistry and Modeling, Springer-Verlag, Berlin

11. Atkins P.W. (1994): Physical chemistry. Oxford University press, Oxford, str. 987-1002.

12. Marinić Pajc Lj., Rogošić M., Štrkalj A. (2012): Ravnoteža i kinetička analiza sorpcijskog vezanja bakra na dijatomejsku zemlju, Izvorni znanstveni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu

13. Limousin G. i suradnici (2006): Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, Atomic Energy Commission, Tracers Technology Laboratory, France

14. Brahim M. i suradnici (2013): Oxidation of the insecticide dimethoate by Fenton and solar photo-Fenton processes using a lab-scale continuous flow reactor, U.R. Electrochimie et Environnement, Tunisia

15. Van Scoy A., Pennell A., Zhang X. (2016): Environmental Fate and Toxicology of Dimethoate, California Department of Pesticide Regulation , California Environmental Protection Agency , USA

16. Soil Survey Staff (1951): Soil survey manual, Bureau of Plant Industry, Soils, and Agricultural Engineering

17. Lončarić Z. (2006): Agrokemija, Praktikum za studente općeg smjera, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, str. 6-22.

18. Škrinjarić J. (2016): Usporedba metoda uspoređivanja granulometrijskog sastava tla, završni rad, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu

19. Vukadinović V. i suradnici (2008): Geostatistički model procjene kalcizacije na primjeru Osječko-baranjske županije, izvorni znanstveni članak

20. Martinović J. (2009): Procjena stanja humizacije u šumi bukve i jele na kršu zapadne Hrvatske, izvorni znanstveni članak, Zagreb

21. Gračanin, M. (1947): Pedologija, II. dio,Poljoprivredni nakladni zavod, Zagreb

22. Biško A. i suradnici (2017): Količina humusa u tlima za podizanje trajnih nasada u Hrvatskoj, Izvorni znanstveni članak, Agronomski fakultet, Sveučilište u Zagrebu

23. Vlaović S. (2018): Pseudoglejna tla Slavonije i Baranje, Diplomski rad, Poljoprivredni fakultet u Osijeku

24.Weber W.J. Jr. (1972.): Physicochemical Processes for Water Quality Control. John Willey and Sons, Inc., New York

25. Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974): A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Journal of Colloid and Interface Science 47, str. 755–765.

26. Schwarzenbach R.P. , Gschwend P.M., Imboden D.M. (2003): Environmental Organic Chemistry, 2nd Edition, John Wiley and Sons, New Jersey

27. Huang W., Young T.M., Schlautmann M.A., H. Yu, W.J.Jr. Weber (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 9. General isotherm nonlinearity and applicability of the dual reactive domain model. Environmental Science and Technology 31, str. 1703-1710.

28. McCall, J.P., Laskowski, D.A. i suradnici (1980). Measurement of sorption coefficients of organic chemicals and their use in environmental fate analysis. In Test protocols for environmental fate and movement of toxicants. Proceedings of the Symposium, Association of Official Analytical Chemists, 94th Annual Meeting, Washington, USA, str. 89–109

29. Vagi MC, Petsas AS, Kostopoulou MN, Lekkas TD (2010): Adsorption and desorption processes of the organophosphorus pesticides, dimethoate and fenthion, onto three Greek agricultural soils, str. 369–389

30. Al Kuisi M (2002): Adsorption of dimethoate and 2,4-D on Jordan Valley soils and their environmental impacts, str. 666–671

31. Gunasekara A.S., Xing B. (2003): Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: importance of aromatic and aliphatic components. Journal of Environmental Quality 32, str. 240-246.

Popis tablica

Tablica 1. Kategorizacija frakcija na temelju veličine čestica

Tablica 2. Teksturna oznaka tla

Tablica 3. Klasifikacija tla po Schefferu i Schachtschabelu

Tablica 4. Teksturni sastav tla

Tablica 5. pH reakcija tla u vodi i otopini $CaCl_2$ i HK

Tablica 6. Udio organske tvari u tlu

Tablica 7. Sorpcijski koeficijenti (K_F, K_L, K_D) s pripadajućim korelacijskim koeficijentima na analiziranim uzorcima tla

Tablica 8. Freundlichov koeficijent, udio organskog ugljika u analiziranim tlima i koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između vode i organskog ugljika

Tablica 9. Kendall Tau korelacijski koeficijent karakteristika tla i sorpcijski koeficijent dimetoaza za uzorke tla SC, PB, BJ, VRT

Tablica 10. Višestruka linearna regresija korelacijskih koeficijenata karakteristika tla i Freundlich-ovog koeficijenta (K_F).

Popis slika

Slika 1. Teksturne klase tla

Slika 2. Strukturna formula dimetoata

Slika 3. Chromogor 40, sadrži 400 g/L dimetoata

Slika 4. Prosijavanje uzoraka tla kroz 0,2 mm sito u Novakov cilindar

Slika 5. Uzorci tla u Novakovom cilindru Novakov cilindar

Slika 6. Uzorci tla nakon otparavanja u sušioniku

Slika 7. Filtriranje suspenzije uzoraka tla

Slika 8. Mjerenje pH suspenzija tla pomoću pH-metra

Slika 9. Automatsko titriranje suspenzije uzorka s NaOH

Slika 10. Radni standard glukoze

Slika 11. Pripremljeni uzorci i radni standardi glukoze

Slika 12. Spektrofotometar

Slika 13. Priprema uzoraka za centrifugiranje

Slika 14. Uzorci za kromatografsku analizu dimetoata

Slika 15. Visoko djelotvorna tekućinska kromatografija (HPLC)

Slika 16. Freundlich-ove izoterme za uzorke tla: a) Vrt (VRT), b) Slavonija-crnica (SC), c) Plasa-bor (PB), d) Jelenje-bukva (BJ).

7. ŽIVOTOPIS

Zovem se Sara Marohnić. Rođena sam 14. svibnja 1997. godine u Rijeci, a živim u mjestu Hreljin. Pohađala sam „Osnovnu školu Hreljin“, od 2004. do 2012. godine. Nakon završene osnovne škole, upisala sam prirodoslovno matematičku gimnaziju Andrije Mohorovičića u Rijeci. Maturirala sam 2016. godine te time dobila pravo upisa na preddiplomski sveučilišni studij sanitarnog inženjerstva na Medicinskom fakultetu u Rijeci.