

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET

Gordana Sinčić Modrić

PRIMJENA MATEMATIČKOG MODELIRANJA U PROCJENI
SORPCIJSKOG I DESORPCIJSKOG KAPACITETA
NEONIKOTINOIDNIH INSEKTICIDA U POLJOPRIVREDNIM
TLIMA

Doktorski rad

Rijeka, 2024.

SVEUČILIŠTE U RIJECI
MEDICINSKI FAKULTET

Gordana Sinčić Modrić

PRIMJENA MATEMATIČKOG MODELIRANJA U PROCJENI
SORPCIJSKOG I DESORPCIJSKOG KAPACITETA
NEONIKOTINOIDNIH INSEKTICIDA U POLJOPRIVREDNIM
TLIMA

Doktorski rad

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

Rijeka, 2024.

UNIVERSITY OF RIJEKA

FACULTY OF MEDICINE

Gordana Sinčić Modrić

APPLICATION OF MATHEMATICAL MODELLING IN THE
ASSESSMENT OF SORPTION AND DESORPTION CAPACITY
OF NEONICOTINOID INSECTICIDES IN AGRYCULTURAL
SOILS

Doctoral thesis

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

Rijeka, 2024.

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

Doktorski rad obranjen je dana _____ u/na _____

_____, pred povjerenstvom u sastavu:

1. _____

2. _____

3. _____

4. _____

5. _____

Rad ima _____ listova.

UDK: _____

PREDGOVOR

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

Istraživanje je provedeno u okviru znanstveno-istraživačkih projekata pod naslovom „Razvoj novih analitičkih metoda u analizi ostataka imidakloprida i njegovih razgradnih produkata u tlima maslinika Primorsko-goranske županije“, broj: uniri-biomed-18-155-1304 i „Procjena nakupljanja i zadržavanja neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima uz primjenu prediktivnih ekoloških matematičkih modela“, broj: uniri-iskusni-biomed-238-157-3122 financiranih od strane Sveučilišta u Rijeci voditelja prof. dr. sc. Dalibora Broznića, dipl. sanit. ing.

ZAHVALA

Na prvome mjestu zahvalnost dugujem mom mentoru prof. dr. sc. Daliboru Broznić na stručnoj pomoći, vodstvu, prenesenom znanju, pomoći, podršci, prijateljstvu i mudrosti prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Zahvale mojim kolegama, suradnicima na Odjelu za zaštitu okoliša i zdravstvenu ekologiju Nastavnog zavoda za javno zdravstvo Primorsko-goranske županije. Veliko hvala kolegi Igoru Dubroviću i kolegici Pauli Žurga na uloženom vremenu, stručnoj i praktičnoj pomoći u izradi ove disertacije.

Zahvaljujem svim suradnicima Katedre za Medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci na nesebičnoj pomoći, na svakom razgovoru i savjetu.

Hvala mojoj obitelji i prijateljima na moralnoj podršci i razumijevanju.

Naposlijetku, hvala mojoj djeci Natalii, Gašparu i Nicol, i mom suprugu koji mi je bio velika podrška tijekom izrade doktorske disertacije.

SAŽETAK

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

Ciljevi istraživanja: U Slavoniji se neonikotinoidi koriste kao učinkovita sredstva za zaštitu nasada šećerne repe. Njihovo ponašanje u tlu ovisi o karakteristikama tla, ali i o kemijskoj strukturi molekule. Cilj ovog istraživanja bio je ispitati utjecaj raznolikosti karakteristika tala i kemijske strukture neonikotinoida na intenzitet njihova vezivanja na koloide tla. Također, istražiti mogu li procesi sorpcije i desorpcije, te u kojoj mjeri, kontrolirati dostupnost insekticida i druge procese koji određuju njihovu sudbinu u okolišu tla. **Metode:** Uzorci tla prikupljeni su iz dvije hrvatske županije: Požeško-slavonske i Sisačko-moslavačke i okarakterizirani teksturno i fizikalno-kemijski. Kinetički i ravnotežni eksperimenti sorpcije i desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida provedeni su standardnom „šaržnom“ metodom, dok su njihovi ostatci analizirani pomoću HPLC-MS/MS. Za objašnjenje kinetike sorpcije i desorpcije korišteni su modeli: pseudo-prvog reda, Elovich-ev, unutar-čestične difuzije i bifazni model kinetike prvoga reda (TSM). Za ravnotežne procese korišteni su Freundlich-ov, Langmuir-ov i Temkin-ov model. **Rezultati:** Iako su analizirani neonikotinoidi slični u veličini i kemijskoj strukturi, rezultati su pokazali značajne razlike u kinetičkom i ravnotežnom ponašanju procesa sorpcije/desorpcije. TSM i Freundlich-ov model su se pokazali najprimjerenijima za objašnjenje tih procesa. Tiaklopid je pokazao bržu sorpciju u usporedbi s acetamipridom i imidaklopidom, a u svim tlima bio je jače sorbiran u ravnoteži. Unutarčestična difuzija bila je relevantan proces sorpcije acetamiprida i imidakloprida, ali ne i za tiaklopid. Acetamiprid je lakše desorbiran od preostala dva neonikotinoida. Acetamiprid i imidaklopid mogu se kategorizirati kao srednje pokretni insekticidi s manjom tendencijom sorpcije, što povećava vjerojatnost kontaminacije podzemnih voda, dok je tiaklopid slabo pokretan. Sadržaj organske tvari (OC), kao i njena priroda i struktura, imali su ključnu ulogu u sorpciji/desorpciji neonikotinoida. Aromatičnost je pogodovala sorpciji, dok je veća koncentracija hidrofilnih karboksilnih skupina potisnula sorpciju. Imidaklopid je podjednako ispunio sorpcijska mjesta u gumastoj i staklastoj fazi OC bez obzira na koncentraciju. Sorpcija tiakloprida pri niskim koncentracijama i acetamiprida pri visokim koncentracijama bila je kontrolirana hidrofilnim aromatskim strukturama, koje djeluju kao "hvatači" insekticida unutar pora staklaste faze OC. Razlike u ponašanju sorpcije/desorpcije proizlaze i iz varijacija u molekularnoj strukturi; tiazolidinski prsten koji sadrži sumpor u tiaklopidu uzrokuje razlike u topljivosti u vodi, lipofilnosti i kiselo-baznim svojstvima, a time i u interakcijama sa sastojcima tla. Preko atoma N u piridinskom prstenu, neonikotinoidi mogu stvarati π - π ili p- π interakcije donor-akceptor elektrona s aromatskim dijelovima organske tvari. Također, heteroatomi N, S i Cl mogu djelovati kao akceptori vodikovih (H-) veza i stvarati H-veze s funkcionalnim skupinama koje doniraju H u tlu. **Zaključak:** Matematički modeli pokazali su se kao učinkoviti alati za predviđanje pokretnosti neonikotinoida u tlu, pomažući u razjašnjenju mehanizama sorpcije/desorpcije i predviđanju njihove toksičnosti za ljudsku populaciju. Rezultati istraživanja doprinijet će razvoju budućih strategija sanacije i pomoći u tumačenju mogućih uzroka kontaminacije usjeva i ekosustava tla, čak i u slučajevima zabrane uporabe neonikotinoida.

Ključne riječi: desorpcija; mehanizam reakcije; neonikotinoidi; sorpcija; tlo

S U M M A R Y

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

Objectives: In Slavonia, neonicotinoids are used as effective means to protect of sugar beet plantations. Their behavior in the soil depends on the soil characteristics and the chemical structure of the molecules. This research aimed to examine how variability in soil characteristics and the chemical structure of neonicotinoids affects their binding to soil colloids, and whether sorption and desorption processes influence the availability of these insecticides and other processes determining their fate in the soil environment. **Methods:** Soil samples were collected from Požega-Slavonia and Sisak-Moslavina counties, and characterized texturally and physico-chemically. Kinetic and equilibrium sorption and desorption experiments of acetamiprid, thiacloprid, and imidacloprid were carried out using the standard "batch" method, while their residues were analyzed using HPLC-MS/MS. Models used for kinetics analysis included pseudo-first order, Elovich's, intra-particle diffusion, and first-order biphasic model (TSM), as well as Freundlich, Langmuir, and Temkin models for equilibrium processes. **Results:** Despite their similar size and chemical structure, the neonicotinoids exhibited differences in sorption/desorption behavior. The TSM and Freundlich models proved to be the most suitable for explaining these processes. Thiacloprid exhibited faster sorption compared to acetamiprid and imidacloprid, and in all soils it was more strongly sorbed at equilibrium. Intraparticle diffusion was a relevant sorption process for acetamiprid and imidacloprid, but not for thiacloprid. Acetamiprid was more easily desorbed, classifying it and imidacloprid as moderately mobile insecticides with a lower sorption tendency, which increases the likelihood of groundwater contamination, while thiacloprid was poorly mobile. Organic carbon content (OC) and its structure had a crucial role in the sorption/desorption of neonicotinoids. Aromaticity favored sorption, while a higher concentration of hydrophilic carboxyl groups suppressed sorption. Imidacloprid uniformly occupied sorption sites in both the rubbery and glassy phases of OC, regardless of concentration. The sorption of thiacloprid at low concentrations and acetamiprid at high concentrations was controlled by hydrophilic aromatic structures, which acted as "traps" for the insecticides within the pores of the glassy phase of OC. Differences in sorption/desorption behavior also results from variations in molecular structure; the sulfur-containing thiazolidine ring in thiacloprid causes differences in water solubility, lipophilicity, and acid-base properties, and thus in the interactions with soil constituents. Through the N atom in the pyridine ring, neonicotinoids can form π - π or p - π electron donor-acceptor interactions with aromatic parts of organic matter. Additionally, heteroatoms N, S, and Cl can act as hydrogen (H-) bond acceptors, and form H-bonds with H-donating functional groups in the soil. **Conclusion:** Mathematical models have proven to be useful tools for predicting the mobility of neonicotinoids in soil, helping to elucidate sorption/desorption mechanisms and predict their toxicity to the human population. The findings of this research will contribute to the development of future remediation strategies and help in the interpretation of possible causes of crops and soil ecosystem contamination, even in cases of banning the use of neonicotinoids.

Keywords: desorption; neonicotinoids; reaction mechanism; soil; sorption

S A D R Ź A J

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA.....	1
1.1. Ponašanje neonikotinoidnih insekticida u tlu	2
1.2. Neonikotinoide.....	3
1.2.1. Acetamiprid	7
1.2.2. Imidakloprid	10
1.2.3. Tiakloprid	13
1.3. Tlo	15
1.3.1. Anorganska tvar tla	16
1.3.2. Mehanički sastav tla (tekstura tla).....	17
1.3.3. Struktura tla	18
1.3.4. Organska tvar tla	20
1.3.5. Karakteristike huminskih tvari	22
1.4. Kiselost tla.....	28
1.4.1. Aktualna kiselost tla	28
1.4.2. Potencijalna (pasivna) kiselost tla	28
1.4.3. Hidrolitička kiselost tla (ukupna kiselost tla).....	29
1.4.4. Bazičnost (alkalitet) tla.....	30
1.4.5. Puferna sposobnost tla.....	30
1.4.6. Kapacitet izmjene kationa (KIK).....	31
1.5. Definicija bioraspoloživosti.....	33
1.6. Sorpcija/desorpcija organskih mikrozagađivala u sustavu tlo/voda.....	35
1.6.1. Važnost ispitivanja sorpcije.....	42
1.7. Fizikalno-kemijske interakcije huminskih kiselina s organskim mikrozagađivalima	43
1.8. Modeli za opisivanje i kvantificiranje sorpcije/desorpcije pesticida na tlu	45
1.8.1. Model ravnotežne raspodjele.....	45
1.9. Kvantitativan prikaz procesa sorpcije/desorpcije	49
1.9.1. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije i desorpcije.....	51
1.10. Pseudo-histeriza i prividna ireverzibilnost	52
1.11. Kooperativna sorpcija.....	54
1.12. Utjecaj osobina organske tvari tla na sorpciju i desorpciju	54
2. CILJ ISTRAŽIVANJA.....	58
3. MATERIJAL I METODE.....	60
3.1. Materijal	61
3.1.1. Kemikalije	61
3.1.2. Uzorci tla	62
3.2. Instrumenti.....	63

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

3.3. Metode rada.....	64
3.3.1. Određivanje sastava i fizikalno-kemijskih karakteristika tla.....	64
3.3.1.1. Određivanje mehaničkog sastava tla	64
3.3.1.2. Određivanje teksturne oznake tla	65
3.3.1.3. Određivanje aktualne i supstitucijske kiselosti tla.....	66
3.3.1.4. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla.....	66
3.3.1.5. Određivanje količine izmjenjivih kationa (KIK) sa sorpcijskog kompleksa tla.....	67
3.3.1.6. Određivanje sadržaja dušika, ugljika, vodika i sumpora u tlu.....	68
3.3.1.7. Određivanje udjela humusa u tlu bikromatnom metodom	69
3.3.1.8. Određivanje sastava humusa tla po metodi Kononove i Bjelčikove	70
3.3.1.8.1. Određivanje ukupnog ugljika u ekstraktu humusnog materijala tla	70
3.3.1.8.2. Određivanje ugljika u huminskim kiselinama tla.....	71
3.3.1.8.3. Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama tla.....	71
3.3.1.8.4. Priroda građe huminskih kiselina	71
3.4. Sorpcijsko-desorpcijski procesi acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu	72
3.4.1. Provedba kinetičkih procesa sorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu.....	72
3.4.2. Provedba kinetičkih procesa desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu.....	73
3.4.3. Provedba ravnotežnih procesa sorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu.....	74
3.4.4. Provedba ravnotežnih procesa desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu.....	74
3.4.5. Kromatografska analiza acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida	75
3.4.5.1. Uvjeti rada instrumenta HPLC	75
3.4.5.1.1. Uvjeti rada instrumenta MS/MS (detektor AB SCIEX 4500 QTRAP).....	76
3.4.5.2. Izrada kalibracijskog pravca.....	77
3.4.6. Matematički modeli za opisivanje kinetičkih i ravnotežnih sorpcijsko-desorpcijskih procesa	78
3.4.6.1. Lagergrenov model pseudo-prvog reda (engl. „ <i>Pseudo-First Order Model</i> “, PFOM)	78
3.4.6.2. Elovichev model (engl. „ <i>Elovich's Model</i> “, EM).....	79
3.4.6.3. Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije (engl. „ <i>Weber-Morris intraparticle diffusion model</i> “, WMM)	80
3.4.6.4. Bifazni model kinetike prvog reda (engl. „ <i>The two-site model</i> “, TSM).....	80
3.4.6.5. Freundlich-ova izoterma.....	81
3.4.6.6. Langmuir-ova izoterma	82
3.4.6.7. Temkin-ova izoterma	83
3.4.7. Model ravnotežne raspodjele.....	83
3.4.8. Histereza (H)	84
3.4.9. Statistička analiza podataka.....	84
4. REZULTATI	86
4.1. Sastav i fizikalno-kemijska svojstva tla	87

4.2. Sorpcijsko-desorpcijski procesi acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima	89
4.2.1. Procjena vremena potrebnog za uspostavljanje sorpcijske ravnoteže	89
4.2.2. Kinetika sorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu	90
4.2.3. Procjena vremena potrebnog za uspostavljanje desorpcijske ravnoteže	93
4.2.4. Kinetika desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu	94
4.3. Matematički modeli sorpcijsko-desorpcijskih kinetičkih procesa.....	97
4.3.1. Lagergrin-ov model pseudoprvog reda (PFOM, engl. „ <i>Pseudo-First Order Model</i> “).....	97
4.3.2. Elovich-ev model (EM, engl. „ <i>Elovich's Model</i> “)	105
4.3.3. Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije (WMM, engl. „ <i>Weber–Morris intraparticle diffusion model</i> “)	109
4.3.4. Bifazni model kinetike prvoga reda (TSM engl. „ <i>The two-site model</i> “)	113
4.4. Određivanje dominantnih fizikalno-kemijskih svojstava tla na sorpcijsko/desorpcijske kinetičke procese acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida	123
4.5. Ravnotežni nelinearni modeli ispitivanja procesa sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida	132
4.5.1. Sorpcijska ravnoteža acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida	136
4.5.2. Desorpcijska ravnoteža acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida	140
4.5.3. Izoterme sorpcije i desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida	141
4.6. Učinak fizikalno-kemijskih karakteristika tla na sorpcijsko/desorpcijske parametre acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida.....	144
4.7. Određivanje dominantnih fizikalno-kemijskih svojstava tla na sorpcijsko/desorpcijske ravnotežne procese acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida	149
5. R A S P R A V A	154
6. Z A K L J U Č C I	161
7. L I T E R A T U R A	166
POPIS SLIKA	
POPIS TABLICA	
ŽIVOTOPIS	

1. UVOD I PREGLED PODRUČJA ISTRAŽIVANJA

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

1.1. Ponašanje neonikotinoidnih insekticida u tlu

Sredinom 21. stoljeća na našoj će planeti živjeti više od devet milijardi stanovnika čime će se povećati potrebe za vodom, hranom i odjećom. Kako bi se zadovoljile potrebe stanovništva, a sukladno rastućem trendu stanovništva predviđa se povećanje poljoprivredne proizvodnje za 60 % do 2050 godine, odnosno 70 – 110 % s obzirom na projicirane trendove u prehrani, potrošnji i prihodima čime se pred tla postavljaju veliki zahtjevi, a s druge strane tla se suočavaju i s velikim prijetnjama. ^[1,2]

Danas se globalna poljoprivreda nametnula kao jedna od najvažnijih grana industrije koja predstavlja osnovu razvoja svake zemlje. Međutim, suvremena poljoprivreda teži iskorištavanju svih dijelova tla, uzimajući u obzir samo ekonomsku isplativost, ali ne i održavanje kvalitete obradivog tla ^[1,3,4]. Posljedica toga je povećanje poljoprivrednih prinosa, uz primjenu enormnih količina kemijskih spojeva (herbicida, fungicida i insekticida). Godišnje bi bez upotrebe sredstava za zaštitu usjeva oko 26 – 40 % globalnog potencijalnog prinosa bilo izgubljeno zbog korova, štetnika i bolesti ^[5]. Pesticidi dopijevaju u biosferu kao posljedica njihove namjerne primjene, izravno ili neizravno utječu na zdravlje ljudi i životinja ulaskom u ciklus kruženja tvari (Slika 1.). Od osobite je važnosti poznavanje rizika povezanih s prisustvom tih tvari kao i njihove sudbine u prirodi, odnosno poznavanje utjecaja na žive organizme pri donošenju zakonskih okvira primjene i nadzora zagađivala. Zaštita okoliša, kontrola vode, tla i kvalitete hrane je dio zakonske regulative i strateškog razvoja Republike Hrvatske te je ovo istraživanje od primarnog značaja za procjenu rizika zagađenja okoliša pesticidima.



Slika 1. Kruženje pesticida u okolišu (prilagođeno prema [6])

Ukupna prodaja pesticida u Hrvatskoj u 2013. godini iznosila je 2006 t, blagi porast prodaje slijedio je u 2014. i 2015. godini pri čemu su zabilježene vrijednosti od 2119 t i 2310 t, dok je u 2016. zabilježen pad prodaje pesticida s vrijednostima prodaje od 1861 t, a trend pada nastavio se sve do 2022. godine kada je prodaja iznosila 1508 t. Isti trend velikog smanjenja prodanih pesticida uočen je i u

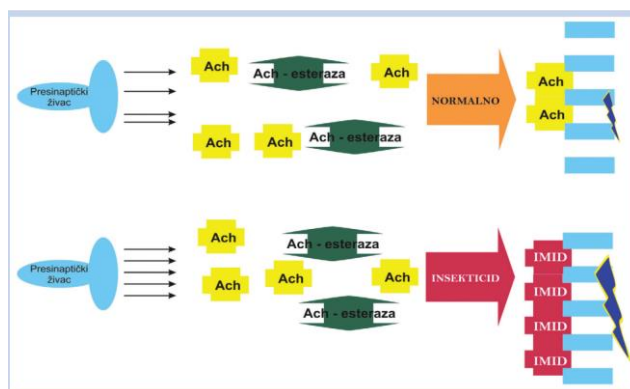
članicama EU u 2022. godini, velikim dijelom zbog porasta cijena. U 2022. godini prodano je 322 000 t pesticida u EU što je 10 % manje u odnosu na količinu prodanu u 2021. godini. Među zemljama EU-a, Francuska (21 %), Španjolska (18 %), Njemačka (15 %) i Italija (14 %) zabilježile su najveći udio prodanih pesticida u 2022. Ove 4 zemlje glavni su poljoprivredni proizvođači u EU-u. Uspoređujući količinu pesticida primijenjenu po površini tla pod usjevima u Hrvatskoj uočava se porast u periodu od 2011. do 2015. godine u iznosu od 1,72 kg/ha do 2,51 kg/ha. Od 2018. do 2022. godine slijedio je pad korištenja pesticida po površini tla pod usjevima u iznosu od 1,94 kg/ha do 1,62 kg/ha. ^[7]

Podaci o korištenju pesticida, intenzitet njihove primjene i namjena zemljišta relevantni su kada se razmatraju rizici za okoliš i zdravlje ljudi, povezani s uporabom pesticida, ali ti su podaci rijetki diljem EU-a. Prema informacijama do 2017. u Hrvatskoj, insekticidi su bili najraširenija skupina pesticida, zatim fungicidi i herbicidi, koji su redom predstavljali 39,0 %, 25,5 % i 20,0 % primijenjenih sredstava po obrađenim površinama. Najveći udio na tretiranoj površini među insekticidima otpadao je na piretroide (46,8 %), dok su druga kategorija neonikotinoidi (31,01 %) koja je uključivala acetamiprid, tiakloprid, imidakloprid i tiametoksam. Ova četiri neonikotinoida primjenjena su na 91,17 % površina pod poljoprivrednim gospodarenjem, a većina se koristila u voćnjacima i maslinicima. Pet sintetskih neonikotinoida uključujući N-cijanoamidine (tiakloprid, acetamiprid) i N-nitroguanidine (imidakloprid, tiametoksam i klotianidin) ^[8] postali su najkorišteniji insekticidi u globalnoj poljoprivredi i nepoljoprivrednoj praksi, s tržišnim udjelom od 25 % u 2014. ^[9] U poljoprivredi, hortikulturi, rasadnicima i šumarstvu neonikotinoidi se primjenjuju kao sprejevi za lišće, za potapanje tla, injekcije u vodi za navodnjavanje i drveću ili profilaktički kao preljevi sjemena ^[10] pružajući dugotrajnu zaštitu od gospodarski važnih štetnika, kao što su insekti koji sadrže usni ustroj za sisanje i grizenje ^[8,11,12]. Među najčešće korištenim neonikotinoidima dominira imidakloprid, međutim zabrana korištenja neonikotinoida rezultirati će povećanim problemima vezanim za pojavu štetnika u usjevima te je malo vjerojatno da će se poboljšati stanje pčelinjih zajednica zaključili su Bažok i Lemić ^[13] u svom istraživanju o posljedicama zabrane neonikotinoida za poljoprivrednu proizvodnju Republike Hrvatske.

1.2. Neonikotinoidi

Nakon primjene organofosfata (neurotoksini), karbamata (inhibitori enzima acetilkolin esteraze) i piretroida (inhibitori enzima jetre) i razvoja otpornosti štetnika na njihovo djelovanje uslijedilo je „rađanje“ nove skupine pesticida, neonikotinoida koji su pokazali visoku insekticidnu aktivnost i nisku toksičnost za okoliš ^[14,15]. Neonikotinoidi su skupina novijih insekticida, snažnog insekticidnog djelovanja i širokog spektra djelovanja s minimalnim toksičnim učinkom na okoliš i ljudsku populaciju ^[11,14,16]. Strukturno su slični nikotinu ^[17]. Navedene prednosti dovele su do globalnog tržišnog udjela od 25 % u 2014. godini i do širenja primjene neonikotinoida na nova područja ^[12].

Prije 400 g otkriveno je da je ekstrakt duhana insekticidnog djelovanja, a kasnije je utvrđeno da je ustvari nikotin odgovoran za insekticidno djelovanje. Nikotin je prirodni insekticid koji ima slično djelovanje kao acetilkolin, veže se na acetilkolinske receptore (nAChR) sinaptičkih natrijevih kanala, uzrokujući otvaranje natrijevih kanala i nekontroliranu električnu aktivnost živčanog sustava koja rezultira iscrpljenošću i smrću kukca. Imidaklopid je derivat nikotina i sintetski acetilkolinski agonist koji ima vrlo slično djelovanje kao i nikotin. Prilikom vezivanja imidakloprida za receptore, acetilkolinesteraza (AChE) ne može razgraditi imidaklopid, on i dalje podražuje receptore te se protok Na^+ iona nastavlja kontinuirano u postsinaptičke neurone. Konstantni protok Na^+ iona dovodi do trajne depolarizacije postsinaptičkih neurona i nekontroliranih nervnih podražaja postsinaptičkim živcem. Svi tjelesni sustavi su prestimulirani, insekt je iscrpljen dolazi do paralize i smrti (Slika 2.) [18,19]. Neonikotinoidi djeluju neurotoksično na nikotinske acetilkolinske receptore u središnjem živčanom sustavu insekata izazivajući blokadu prijenosa živčanih impulsa s ishodom teškog tremora, paralize i smrti [16,20]. Cijano supstituirani neonikotinoidi pokazuju za dva reda veličine manju toksičnost prema medonosnim pčelama u odnosu na nitro supstituirane neonikotinoide [21].



Slika 2. Djelovanje imidakloprida na živčani sustav (preuzeto od [22])

Zbog niskih primjenjivih doza, rezidualne aktivnosti [23] i širokog spektra primjene od poljoprivrede, hortikulture, veterine do kućne uporabe neonikotinoidi su odobreni za uporabu u više od 120 zemalja [24]. Dokazane su njihove koncentracije u rasponu od ppb do ppm u tlu i biljkama te u koncentracijama od ppb u vodi [25,26]. Globalno se 60 % neonikotinoida koristi u obliku premaza sjemena za uljanu repicu, suncokret, žitarice, ciklu i krumpir [16]. Imidaklopid je bio prvi neonikotinoid snažnog insekticidnog djelovanja i širokog spektra djelovanja, kojeg je Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (USEPA) registrirala kao insekticid odmah nakon prve primjene 1992. godine. Odmah nakon toga počinje širenje njegove uporabe te je 2001. godine postao jedan od najprodavanijih insekticida u svijetu. Nakon imidakloprida, sintetizirana je druga generacija neonikotinoida, uključujući acetamiprid te tiaklopid kao jedan od predstavnika treće generacije. Prema podacima Agencije za

istraživanje hrane i okoliša u periodu od 2012. do 2016. u UK primijenjeno je oko 120 t neonikotinoida na oko 2 milijuna ha poljoprivrednog zemljišta ^[27]. Od ukupne količine primijenjenih neonikotinoida u tretmanu sjemena samo 2 – 20 % apsorbira usjev, dok ostatak od 98 – 80 % ostaje u okolišu gdje štetno utječu na neciljne organizme i ekosustav ^[11,28–31]. Razlozi za zabrinutost rastu zbog uočene toksičnosti neonikotinoida na kralježnjake i sisavce ^[28–34]. Intenzivna primjena neonikotinoida uzrokovala je smanjenje prosječne biomase zooplanktona za 83 % u jezeru Shinji, odnosno smanjenje ribolovnog prinosa s 240 na 22 t i time direktno utjecala na prehrambeni sustav Japana ^[28]. Sa sličnim problemima suočile su se i Argentina i Nizozemska gdje su uočena smanjenja populacija ptica na obradivim površinama koje su se hranile kontaminiranim insektima i konzumirale površinsku vodu kontaminiranu imidaklopridom ^[29,30]. Njihov sistemski način djelovanja unutar biljaka, odnosno floemski i ksilemski transport rezultira translokacijom na pelud i nektar. Zbog široke primjene neonikotinoida te sorpcije od strane usjeva povećava se bioraspoloživost za oprašivače u subletalnim koncentracijama veći dio godine što rezultira njihovom prisutnošću u košnicama medonosnih pčela ^[35–39]. Neonikotinoidi uzrokuju poremećaje ponašanja, komunikacije, poteškoće s letenjem i orijentacijom kod pčela. Prema istraživanju Bonmantin i sur. 81 % ispitivanih uzoraka kose sadržavalo je ostatke neonikotinoida, razine ostataka dobro su korelirale s koncentracijama neonikotinoida prisutnima u tlima tih lokaliteta. Međutim, neočekivana prisutnost tiakloprida u uzorcima kose (15 %) koji nije primjenjivan na usjevima tih lokaliteta bila je posljedica kontaminacije putem poljoprivrednih proizvoda dostupnih na tržištu ^[40]. Izloženost ljudi neonikotinoidima gutanjem, udisanjem ili dermalno tijekom profesionalne ili kućne primjene neonikotinoida događa se pri vrlo niskim koncentracijama. Djeca riskiraju apsorpciju većih doza pesticida zbog većeg unosa hrane ili tekućine po kilogramu tjelesne mase ^[41]. Iako su koncentracije neonikotinoida u hrani i piću ispod maksimalno dopustivih razina, opasnost predstavlja kronična izloženost neonikotinoidima ^[42]. S obzirom na široku upotrebu neonikotinoida, potrebno je provesti više epidemioloških studija kako bi se u potpunosti razumjeli njihovi učinci na ljudsko zdravlje ^[31]. Vjeruje se da je prehrana glavni put ljudske izloženosti neonikotinoidima. Ostaci neonikotinoida otkriveni su u prehrambenim proizvodima koji se često konzumiraju, pri čemu je obično više od jednog neonikotinoida prisutno u istoj hrani, a njihovi ostaci se mogu eliminirati pranjem i guljenjem. Prema godišnjem izvješću Europske agencije za sigurnost hrane (EFSA) o procjeni razina ostataka pesticida u hrani za 2022. godinu od ukupno 33 pesticida za koje je utvrđeno da premašuju graničnu vrijednost temeljenu na zdravlju engl. „*health-based guidance values*“ (HBGV), acetamiprid je kvantificiran u pedeset i jednom uzorku, uključujući stolno grožđe, kruške, zelenu salatu, grejp i paprike ^[43]. Ulaskom neonikotinoida u organizam započinje njihova intenzivna razgradnja i raspodjela, pa se njihovi ostaci i metaboliti mogu naći u jetri, bubrezima, plućima i koži ^[12,29,30,44]. U potpunosti se izlučuju iz tijela unutar 48 sati, najvećim dijelom urinom (75 %), dok se ostatak nalazi u fecesu ^[29]. U studiji biotransformacije koktela neonikotinoida i sinergista Xu i sur. potvrdili su da neonikotinoidi s cijano grupom, kao što su

acetamiprid i tiakloprid, su skloniji odlaganju u tkivima jetre i slezene, dok se drugi s nitro skupinama (imidakloprid, tiametoksam, klotianidin, dinotefuran i nitenpiram) uglavnom izlučuju u urin ^[45].

Objavljeno je mnogo istraživanja o ponašanju neonikotinida u tlima, međutim nisu doneseni općeniti zaključci zbog velike varijabilnosti u rezultatima što je posljedica mnoštva čimbenika koji utječu na njihovo ponašanje te složenosti kemijskih reakcija između neonikotinoida i tla ^[11,46–48]. Ponašanje neonikotinoidnih pesticida ovisno je o čimbenicima okoliša u kojem se nalaze (atmosfera, hidrosfera, litosfera i biosfera), svojstvima pesticida i tla, uvjetima na terenu kao i praksi gospodarenja ^[48]. Međutim, potrebno je još mnogo istraživanja kako bi se omogućilo točno predviđanje njihove postojanosti i ponašanja u okolišu.

Unatoč zabranama, neonikotinoidi se još uvijek intenzivno koriste izvan EU, kao i u EU (osim u Francuskoj) u staklenicima pa se postojani ostaci dalje šire okolišem ispiranjem, otjecanjem, odnose prašinom ili se šire isparavanjem na velike udaljenosti ^[49]. Često prilikom primjene prskanjem dolazi do njihovog odnošenja vjetrom na neciljna područja ^[49,50]. Međutim, ne postoji bolja alternativa u korištenju insekticida koja bi imala povoljniji ekotoksikološki utjecaj ^[51]. Glavni izvori dospjeća pesticida u vode su tzv. „difuzni“ izvori koji nisu pod kontrolom čovjeka i „točkasti“ izvori kao rezultat ljudskog nemara i pogreške. Površinsko otjecanje pesticida događa se na poljima uslijed velike količine padalina i zasićenosti tla vodom te tako pesticidi dospijevaju u površinske vodene ekosustave, dok se vertikalnim procjeđivanjem vode i pesticida zagađuju podzemne vode. Prije nego što dospiju u podzemne vode neonikotinoidi su pod utjecajem različitih procesa: biorazgradnje/biotransformacije i kemijske transformacije ^[52], ovi procesi mogu usporiti njihovu pokretnost i/ili smanjiti njihovu koncentraciju. Zbog svoje visoke postojanosti u tlu i slabe sorpcije neonikotinoidi su pronađeni u vodama na gotovo svim kontinentima u koncentracijama iznad ograničenja zakonodavstva EU ($> 0,1 \text{ ng/L}$) ^[11,25,53,54] te su uključeni na prvi i drugi popis praćenja EU ^[54,55]. Detektirani su u slatkovodnim tokovima u SAD-u (63 %) ^[43], u Australiji (93 %) ^[24]. Pesticidi koji najčešće uzrokuju prekoračenje u površinskim vodama su imidakloprid i herbicid metolaklor, od kojih neki više nisu bili odobreni za upotrebu u sredstvima za zaštitu bilja tijekom promatranog razdoblja od 2013. do 2021. objavila je Europska agencija za okoliš (EEA). Udio mjesta praćenja s prekoračenjima smanjio se za više od polovice u ispitivanom periodu ^[56]. Svi navedeni učinci, posebice dokazani toksični učinak na kolonije pčele i bumbara kao neciljne organizme koji igraju ključnu ulogu u održavanju bioraznolikosti zahtijevaju visok stupanj zaštite ^[37,57] te su potaknuli članice EU da 2013. godine uvedu moratorij na primjenu imidakloprida, tiametoksama i klotianidina na pčelama privlačnim poljoprivrednim kulturama, ali uz mogućnost primjene na usjeve žitarica i šećerne repe. Zabrane su se nastavile te je 2018. godine Europska agencija za sigurnost hrane ^[58] zabranila korištenje spomenutih neonikotinoida u EU osim za korištenje u staklenicima ^[59], potpuna i trajna zabrana imidakloprida za svu vanjsku upotrebu nastupila je 31. srpnja 2022. ^[60,61]. Međutim, do danas ne postoji globalni dogovor o odgovarajućoj zamjenskoj grupi insekticida za neonikotinoide, ne

postoji zakonodavstvo EU-e za pragove ili standarde kvalitete za ukupne ili pojedinačne ostatke pesticida u tlu, uzimajući u obzir potencijalne učinke na biotu tla u najširem mogućem smislu ^[62]. Europska komisija nije izdala pokazatelj o uporabi pesticida, nema pouzdanih podataka za izračunavanje stvarne količine korištenih pesticida zbog odstupanja u izdavanju privremenih dozvola, što otežava procjenu učinkovitosti zabrane aktivne tvari. Organizacija „Pesticide Action Network (PAN) Europe“, 2023. objavila je izvještaj u kojem stoji da su analizirana hitna odobrenja za 24 supstance aktivne u pesticidima u periodu od 2019. do 2022. godine. Utvrđeno je da se zabranjeni pesticidi još uvijek koriste u Europskoj uniji zahvaljujući „rupama“ u zakonu, najviše odstupanja odnosno hitnih odobrenja korištenja pesticida imala je Austrija s 20 hitnih odobrenja, Finska, Danska, Rumunjska, Češka i Grčka ne zaostaju puno, dok je Hrvatska imala samo 4 hitna odobrenja ^[63]. U skladu s preporukama EU-a, Hrvatska je 2018. godine zabranila uporabu imidakloprida, klotianidina i tiametoksama, no zajedno s nekoliko drugih zemalja EU-a, Hrvatska je 2020. godine izdala izvanredno odobrenje za korištenje imidakloprida zbog njegove učinkovitosti u zaštiti šećerne repe ^[64] koji se pokazao kao vrlo učinkovit insekticid u suzbijanju bolesti i štetnika u hrvatskim maslinicima ^[22]. Konačno u siječnju 2023. najviši sud EU-a zabranio je državama članicama izdavanje ovlaštenja korištenja imidakloprida, tiametoksama i klotianidina, tiakloprid nije uključen u ovu zabranu dok je acetamiprid još uvijek odobren za uporabu u svim državama EU ^[65]. Zbog rizika od endokrinog poremećaja, odobrenje tiakloprida nije obnovljeno u 2020. ^[66]. Iako je većina neonikotinoida zabranjena u EU, te su tvari trenutačno registrirane za upotrebu na više od 140 različitih usjeva u više od 120 zemalja diljem svijeta i predviđa se porast u globalnoj poljoprivredi s dizajnom alternativa koje iskorištavaju sličan način djelovanja.

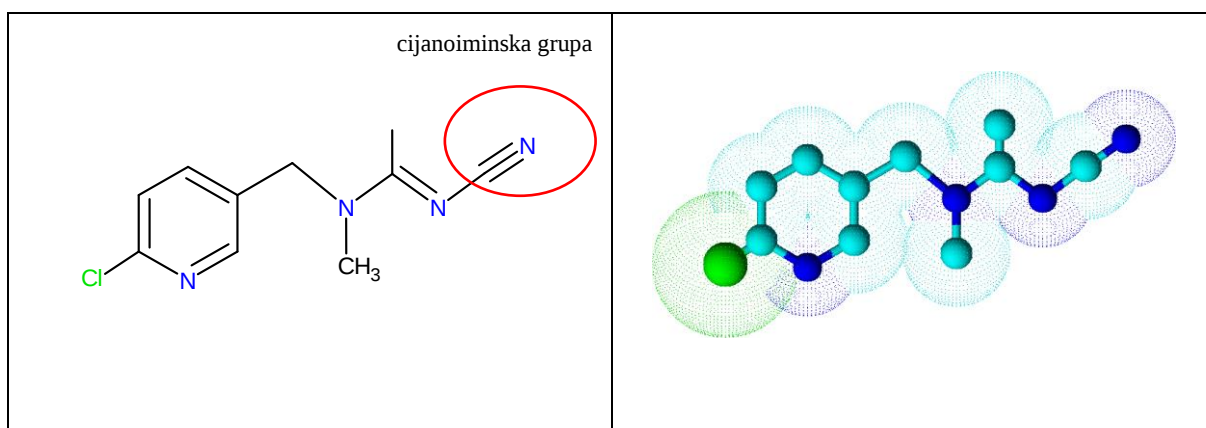
1.2.1. Acetamiprid

Acetamiprid pripada novijoj generaciji neonikotinoidnih insekticida koji djeluju kao selektivni agonisti nikotinskih acetilkolinskih receptora. Karakterizira ga izrazita selektivnost, brzo i snažno, ali umjereno rezidualno djelovanje. Učinkovit je u suzbijanju insekata s usnim ustrojem za sisanje i različitih gusjenica iz reda *Lepidoptera*. Toksikološke studije ukazuju da roditeljska molekula acetamiprida ^[67,68], kao i razgradni produkti uzrokuju toksične učinke kod glista „*Eisenia andrei*“ ^[69]. Također, dokazano je da acetamiprid uzrokuje metaboličke poremećaje i oksidativni stres kod miševa i štakora ^[59]. Letalne doze za štakore (LD₅₀) iznose 200 – 220 mg/kg kod oralne izloženosti acetamipridu dok su 1000 mg/kg putem unosa vode za piće. Sve je više dokaza o genotoksičnosti, citotoksičnosti, reprotoksičnosti i neurotoksičnosti acetamiprida na sisavce, uključujući i ljude ^[70,71]. Toksikološke studije genotoksičnosti ^[72] razvojne toksičnosti ^[73] i neurotoksičnosti ^[74] provedene „*in vitro*“ uvjetima, te studije neurotoksičnosti ^[75] endokrinih poremećaja ^[76] i imunotoksičnosti ^[77] provedene „*in vivo*“ uvjetima daju znanstvene dokaze o opasnostima acetamiprida za ljudsko zdravlje. Yamamuro i sur. ^[78] detektirali su metabolite acetamiprida u humanom serumu i urinu. Naime,

acetamiprid vrlo lako prolazi krvno-moždanu barijeru ^[79], te se apsorbira putem crijeva ^[80]. Dokazana je i povezanost između prisutnosti metabolita acetamiprida u urinu i neuroloških simptoma kod ljudi (gubitak pamćenja, drhtanje prstiju i glavobolja) ^[81]. Toksikološke studije ukazuju da je acetamiprid toksičniji prema populaciji sisavaca od imidakloprida tako da je koncentracija acetamiprida koja uvjetuje 50 %-tnu inhibiciju (IC_{50}) na acetilkolinskim receptorima sisavaca niža za 4 puta (niža IC_{50} predstavlja jaču interakciju insekticida s receptorom) u odnosu na imidaklopid ^[82]. Veća primjenljivost acetamiprida u usporedbi s imidaklopidom je vjerovatno posljedica prisustva cijanoiminske grupe umjesto nitroguanidinske, koja inače ima centralnu ulogu tijekom vezivanja ovog insekticida za širi spektar receptora. Od pet najčešće korištenih neonikotinoida označenih kao toksični za pčele, acetamiprid se smatra nisko toksičnim ^[83,84] s LD_{50} sto puta višim od onog prijavljenog za tiametoksam ^[85]. Naime, potvrđeno je da cijano supstituirani neonikotinoidi pokazuju za dva reda veličine manju toksičnost prema medonosnim pčelama ^[21].

Od tri ispitivana neonikotinoida u ovom istraživanju acetamiprid je najtopljiviji u vodi (4,25 g/L), ubraja se u derivat N-cijanoamidina. Sadrži piridinski prsten i nitrometilenski most te cijano skupinu kao funkcionalnu skupinu odgovornu za insekticidnu aktivnost (Slika 3.). Acetamiprid je acetamidin kod kojeg su amino vodici supstituirani sa (6-kloropiridin-3-il) metil grupom dok je vodik vezan na imino dušik zamijenjen cijano grupom. Izrazita strukturna značajka insekticida je komplanarnost struktura i nitro supstituenta, preduvjet za konjugaciju koja omogućuje protok negativnog naboja prema nitro ili ciano skupini, čineći je negativno nabijenim vrhom molekule. Drugi djelomično negativni dio molekule je atom dušika unutar piridinskog prstena.

U Hrvatskoj, acetamiprid je dozvoljen za suzbijanje štetnika na šećernoj repi, krumpiru, duhanu, breskvama, jabukama, krastavcima, paprici, rajčici i ukrasnom bilju. Dostupan je u obliku praškova ili granula koje se mogu dispergirati u vodi.



Slika 3. Strukturna formula i trodimenzionalni prikaz acetamiprida

U Tablici 1. su prikazane fizikalno-kemijske osobine acetamiprida.

Tablica 1. Fizikalno-kemijske osobine acetamiprida

Naziv aktivne komponente insekticida	Acetamiprid
Kemijski naziv	N-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]-N'-cyano-methylethanimidamide
Zaštićeni tvornički nazivi	Mospilan [®] , Intruder [®]
Molekulska formula	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄
Molarna masa (g/mol)	222,67
Koeficijent raspodjele (n – oktanol/voda)	K _{OW} = 6,27 log K _{OW} = 0,80 (25 °C)
Konstanta disocijacije	pK _a = 0,7 (25 °C)
Topljivost u vodi (g/L)	4,25 (25 °C)
Topljivost u organskim otapalima	acetone > 20 g/100 g etanol > 20 g/100 g diklormetan > 20 g/100 g n-heksan 6,54 g/L
Brzina hidrolize	stabilan pri pH 5 i 7 (22, 35 i 45 °C) i pH 9 (22 °C)
Fotokemijska razgradnja	izravna fotoliza u atmosferi u vodi DT ₅₀ = 34 dana, pri pH 7 (25 °C)
Pokretnost u tlu	umjerena do visoka pokretljivost K _{OC} = 132 – 267 mL/g; K _{Foc} = 71 – 138 mL/g
Postojanost u tlu	vrlo niska do umjerena postojanost DT ₅₀ = 0,8 – 7,9 dana; DT ₉₀ = 2,8 – 54,5 dana
Broj donora vodikove veze	0
Broj akceptora vodikove veze	3
Topološka polarna površina (Å ²)	52,3

Acetamiprid se brzo razgrađuje aerobnim metabolizmom u tlu (poluživot 8 dana), velike je topljivosti u vodi (4,25 g/L), njegova je mogućnost ispiranja u podzemne vode smanjena, ali predstavlja velik rizik za zagađenje površinskih voda. Veća je opasnost od ispiranja njegovih metabolita u otpadne vode. Nema

značajne hidrolize na temperaturama okoliša. Izravno fotolizira u atmosferi, dok se u vodi slabo razgrađuje pod utjecajem svjetlosti. Niska vrijednost koeficijenta raspodjele (P_{OW} ili $K_{OW} = 6,27$) u oktanolu i vodi izražena dekadskim logaritmom ($\log P_{OW}$ ili $\log K_{OW} = 0,80$) ukazuje da se acetamiprid neće bioakumulirati u ribama i sedimentu zbog svog hidrofilnog karaktera. To je vrlo važna mjera koja određuje biološki koncentracijski faktor tvari, budući da tvari s koeficijentom većim od 1000 ($\log P_{OW}$ ili $\log K_{OW} > 3$) imaju mogućnost akumulacije u masnim tkivima. Acetamiprid predstavlja mali rizik za okoliš u odnosu na većinu drugih insekticida. Nema izvješća o kroničnoj toksičnosti ili bioaktivaciji acetamiprida u sisavaca. Srednja vrijednost faktora K_{OC} od 132 do 267 mL/g (20 °C) svrstava acetamiprid u umjereno do visoko pokretan pesticid u tlu. Acetamiprid je odobren za uporabu u EU do 28. veljače 2033. ^[84]

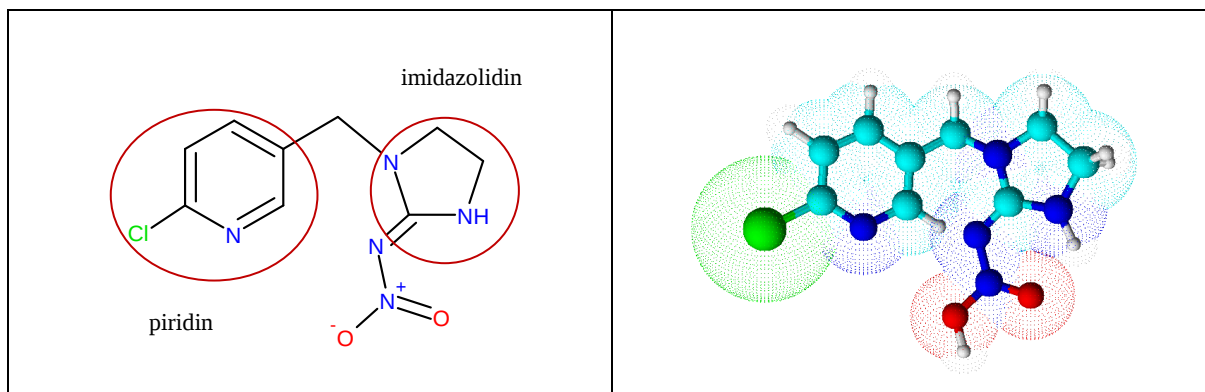
1.2.2. Imidakloprid

Imidakloprid je najvažniji, a ujedno i prvi neonikotinoidni insekticid, kojeg je Bayer 1992. godine uveo na tržište. Karakterizira ga jaka insekticidna aktivnost i u početku se pretpostavljalo niska toksičnost u sisavaca. Neurofiziološkim studijama potvrđeno je da je on agonist postsinaptičkih nikotinskih acetilkolinskih receptora, pri čemu izaziva najprije stimulaciju postsinaptičkih membrana, i paralizuje prijenosa živčanih impulsa. Provedene studije toksičnosti imidakloprida za kopnene insekte, poput pčela ^[86] za vodene beskrležnjake ^[25] divlje kralježnjake kao što su ptice, ribe, vodozemci i gmazovi ^[87] potvrđuju genotoksično i citotoksično djelovanje imidakloprida te njegov utjecaj na oslabljenu imunološku i reproduktivnu funkciju organizama. Neonikotinoidi s nitro skupinom, kao što je imidakloprid su mnogo toksičniji za pčele od neonikotinoidea s cijano skupinom, koju uključuju acetamiprid i tiakloprid ^[88]. Imidakloprid i njegovi metaboliti mogu biti potencijalno toksični za sisavce, dokazana je slična ili čak veća toksičnost metabolita imidakloprida od roditeljske molekule na skakavce ^[89] i pčele ^[90]. Nadalje, Neuen i sur. istraživali su bioakumulaciju i metabolizam imidakloprida u pčelama, Mach i sur. u biljkama, Wang i sur. u gušterima, te Ashauer i sur. u vodenim organizmima ^[90-93]. Nadalje, zabilježeni su slučajevi trovanja imidaklopridom. Najčešće su to suicidalna trovanja ili trovanja ljudi koji primjenjuju pesticide ^[94]. Broznić i sur., utvrdili su da polifenoli maslinova ulja umanjuju toksičnost i brzinu eliminacije imidakloprida kod miševa ^[44].

Imidakloprid (Slika 4.) se ubraja u nitroguanidinske derivate i sastoji se od piridinskog i imidazolidinskog prstena međusobno povezanih metilenskim mostom, a ujedno ga karakterizira i nitro skupina koja je odgovorna za njegovu insekticidnu aktivnost.

U Hrvatskoj se imidakloprid često koristi za suzbijanje nametnika na šećernoj repi, te u maslinicima Istre i kvarnerskih otoka kao efikasno sredstvo u zaštiti nasada maslina protiv različitih

nametnika. Koristi se u veterini kao aktivni sastojak u tretmanu mačaka i pasa protiv parazita. Prašina imidakloprida smatra se slabo toksičnom, dok je aerosol vrlo toksičan ^[95].



Slika 4. Strukturalna formula i trodimenzionalni prikaz imidakloprida

Imidakloprid je srednje postojan pesticid s vremenom poluživota (DT_{50}) u tlu od 100 – 1250 dana ^[11,26]. Literaturnim pretraživanjem pronalazi se širok raspon vrijednosti za DT_{50} imidakloprida u tlu, od 40 dana u neobrađenom tlu do 124 dana za tlo nedavno tretirano organskim gnojivima ^[96], odnosno >156 dana u laboratorijskim uvjetima gdje izostaje mikrobna populacija ^[97]. DT_{50} u nepoljoprivrednom tlu procijenjeno je na 188 – 997 dana. U obradivim tlima, DT_{50} imidakloprida je procijenjen na 69 dana ^[98]. Dva glavna puta mikrobne biorazgradnje imidakloprida su oksidacija i nitro redukcija ^[99]. Postoji mogućnost duljeg zadržavanja imidakloprida u tlu. Imidakloprid se u sustavu tla u anaerobnim uvjetima, bez prisutnosti svjetla lako razgrađuje te nastaje njegov metabolit desnitro-imidakloprid s dužom postojanošću od roditeljske molekule. Metaboliti razgradnje imidakloprida u aerobnim uvjetima uz prisutnost svjetla identificirani u tlu osim desnitro-imidakloprida sadrže [1-(6-kloro-3-piridilmetil)-2-imidazolidinon]-imidakloprid-ureu, 6-kloronikotinsku kiselinu i 6-hidroksinikotinsku kiselinu. Zbog visokog afiniteta za acetilkolinske receptore sisavaca i visoke topljivosti u vodi (230 g/L) desnitro-imidakloprid izaziva veliku zabrinutost ^[22,100]. Upravo zbog visoke postojanosti imidakloprida ne smije se iste godine uzgajati lisnato povrće na tretiranoj površini. Niska vrijednost koeficijenta raspodjele ($P_{ow} = 3,72$) u oktanolu i vodi izražena dekadskim logaritmom ($\log P_{ow}$ ili $\log K_{ow} = 0,57$) ukazuje da se imidakloprid neće bioakumulirati u ribama i sedimentu zbog svog hidrofilnog karaktera. Srednja vrijednost faktora K_{oc} od 132 do 310 L/kg ^[101] svrstava imidakloprid u srednje pokretan pesticid u tlu ^[102] što ukazuje na čvrsto vezivanje na koloide tla. Tako ne predstavlja potencijalno zagađivalo površinskih odnosno podzemnih voda. Rezultati istraživanja Gašparić i sur. pokazuju da tretiranje sjemena šećerne repe imidaklopridom ostavlja minimalne tragove u biljkama zbog njegove potpune razgradnje do kraja sezone uzgoja, dok se rizik povećava u suhim klimatskim uvjetima ^[103]. Datum isteka odobrenja imidakloprida za uporabu u biocidnim proizvodima vrste 18 (insekticidi,

akaricidi i proizvodi za suzbijanje drugih člankonožaca) ^[104] utvrđen u Prilogu I. Direktivi 98/8/EZ, odgađa se do 31. prosinca 2025 ^[105].

U Tablici 2. su prikazane fizikalno-kemijske osobine imidakloprida.

Tablica 2. Fizikalno-kemijske osobine imidakloprida

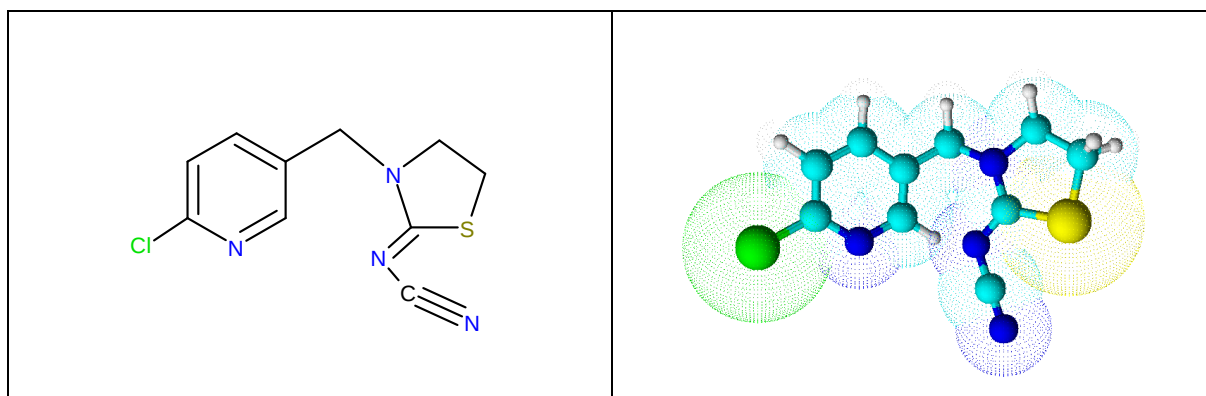
Naziv aktivne komponente insekticida	Imidakloprid																		
Kemijski naziv	(NE)-N-[1-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]imidazolidin-2-ylidene]nitramide																		
Zaštićeni tvornički nazivi	BAY NTN 33893 [®] , Confidor [®] , Gaucho [®] , Admire [®] , Provado [®]																		
Molekulska formula	C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂																		
Molarna masa (g/mol)	255,7																		
Koeficijent raspodjele (n – oktanol/voda)	K _{OW} = 3,7 log K _{OW} 0,57 (21 °C)																		
Konstanta disocijacije	Pokazuje vrlo slabo bazične osobine. Kompletно je protoniran samo u nevodenim otopinama kao vrlo jaka kiselina. pK _{a1} = 1,56; pK _{a2} = 11,12																		
Topljivost u vodi (g/L)	0,61 na 20 °C																		
Topljivost u organskim otapalima	<table> <tr><td>n-heksan</td><td>> 0,1</td></tr> <tr><td>toluen</td><td>0,7</td></tr> <tr><td>propan-2-ol</td><td>2,3</td></tr> <tr><td>etil-etanoat</td><td>6,7</td></tr> <tr><td>acetonitril</td><td>50,0</td></tr> <tr><td>propanon</td><td>50,0</td></tr> <tr><td>diklormetan</td><td>67,0</td></tr> <tr><td>dimetilformamid</td><td>> 200,0</td></tr> <tr><td>dimetil sulfoksid</td><td>> 200,0</td></tr> </table>	n-heksan	> 0,1	toluen	0,7	propan-2-ol	2,3	etil-etanoat	6,7	acetonitril	50,0	propanon	50,0	diklormetan	67,0	dimetilformamid	> 200,0	dimetil sulfoksid	> 200,0
n-heksan	> 0,1																		
toluen	0,7																		
propan-2-ol	2,3																		
etil-etanoat	6,7																		
acetonitril	50,0																		
propanon	50,0																		
diklormetan	67,0																		
dimetilformamid	> 200,0																		
dimetil sulfoksid	> 200,0																		
Brzina hidrolize	Stabilan u puferiranim otopinama na pH 5 i 7 (25 °C u mraku). Polagana razgradnja s DT ₅₀ ≈ 1 godina (pH 9).																		
Fotokemijska razgradnja	DT ₅₀ = 57 min																		
Pokretnost u tlu	niska do umjerena pokretnost K _{OC} = 156 – 960 mL/g																		
Postojanost u tlu	srednje postojan DT ₅₀ = 99 – 129 dana u laboratorijskim uvjetima DT ₅₀ = 104 – 228 dana u terenskim uvjetima																		
Broj donora vodikove veze	1																		
Broj akceptora vodikove veze	4																		
Topološka polarna površina (Å²)	86,3																		

1.2.3. Tiakloprid

Tiakloprid je sistemski insekticid iz grupe neonikotinoida sintetiziran 2001., ometa prijenos podražaja u nervnom sustavu štetnih insekata koji grizu i hrane se bodenjem ili sisanjem. Primjena tiakloprida može rezultirati njegovim ispuštanjem u zrak gdje će se on u obliku čestica ukloniti iz atmosfere taloženjem mokrim ili suhim putem. Tiakloprid nije podložan izravnoj fotolizi u vodi, niti hidrolizi jer ovom spoju nedostaju funkcionalne skupine koje se hidroliziraju u uvjetima okoliša, u vodi se sorbira na suspendirane krute tvari i sediment, slabe je topljivosti u vodi. Vrijednost koeficijenta raspodjele (P_{OW} ili $K_{OW} = 18$) u oktanolu i vodi izražena dekadskim logaritmom ($\log P_{OW}$ ili $\log K_{OW}$ od 1,26) ukazuje da se tiakloprid neće bioakumulirati u ribama i sedimentu zbog svog hidrofilnog karaktera.

Tiakloprid je vrlo toksičan za beskralježnjake tla, uzrokuje smrtnost neciljnih vrsta, ali je slabije toksičan od imidakloprida ^[106]. Tiakloprid mijenja strukturu i stabilnost DNA ^[107], ima negativan utjecaj na embrionalni razvoj vodozemaca ^[108]. Utvrđena je toksičnost i kod sisavaca i to kod miševa gdje smanjuje reproduktivnu funkciju ^[109]. Ranija istraživanja su pokazala da je tiakloprid manje toksičan za pčele zbog cijano funkcionalne skupine za razliku od ostalih neonikotinoida, ali predstavlja opasnost za morske beskralježnjake. Kasnije studije su pokazale da ipak nije toliko siguran za pčele kako je u početku očekivano. Utvrđeno je da tiakloprid utječe na imunološki sustav pčela (*Apis mellifera*) ^[110], njihovo ponašanje i društvene interakcije ^[111] te razvoj kolonija ^[112]. Zabilježen je i slučaj namjernog trovanja tiaklopridom, a manifestirao se epileptičkim statusom, paralizom dišnog sustava, rabdomiolizom, metaboličkom acidozom i akutnom ozljedom bubrega, te je u konačnici doveo do refraktornog šoka i smrti ^[113]. Dokazano je i genotoksično djelovanje tiakloprida ^[114].

U odnosu na preostala dva ispitivana neonikotinoida tiakloprid ima najslabiju topljivost (0,19 g/L), ubraja se u derivate N-cijanoamidina, te posjeduje cijano funkcionalnu skupinu odgovornu za insekticidnu aktivnost. U svojoj strukturi posjeduje sumpor, kod njega je 1,3-tiazolidin-2-ilidenska skupina supstituirana s (6-kloropiridin-3-il) metil grupom u prstenu (Slika 5.).



Slika 5. Strukturalna formula i trodimenzionalni prikaz tiakloprida

U Tablici 3. su prikazane fizikalno-kemijske osobine tiakloprida.

Tablica 3. Fizikalno-kemijske osobine tiakloprida

Naziv aktivne komponente insekticida	Tiakloprid																				
Kemijski naziv	[3-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]-1.3-thiazolidin-2-ylidene]cyanamide																				
Zaštićeni tvornički nazivi	Calypso® 480 SC, Proteus® 110 OD, Biscaya®, Sonido®																				
Molekulska formula	C ₁₀ H ₉ ClN ₄ S																				
Molarna masa (g/mol)	255,72																				
Koeficijent raspodjele (n – oktanol/voda)	K _{OW} = 18 log K _{OW} = 1,26 (20 °C)																				
Konstanta disocijacije	pK _a = 1,26 (20 °C)																				
Topljivost u vodi (g/L)	0,19 (20 °C)																				
Topljivost u organskim otapalima (g/L)	<table> <tr><td>n-heksan</td><td>< 0,1</td></tr> <tr><td>ksilen</td><td>0,3</td></tr> <tr><td>oktanol</td><td>1,4</td></tr> <tr><td>propan-2-ol</td><td>3,0</td></tr> <tr><td>ethyl acetate</td><td>9,4</td></tr> <tr><td>polietilen glikol</td><td>42,0</td></tr> <tr><td>diklorometan</td><td>160,0</td></tr> <tr><td>aceton</td><td>64,0</td></tr> <tr><td>dimetilsulfoksid</td><td>150,0</td></tr> <tr><td>acetonitril</td><td>52,0</td></tr> </table>	n-heksan	< 0,1	ksilen	0,3	oktanol	1,4	propan-2-ol	3,0	ethyl acetate	9,4	polietilen glikol	42,0	diklorometan	160,0	aceton	64,0	dimetilsulfoksid	150,0	acetonitril	52,0
n-heksan	< 0,1																				
ksilen	0,3																				
oktanol	1,4																				
propan-2-ol	3,0																				
ethyl acetate	9,4																				
polietilen glikol	42,0																				
diklorometan	160,0																				
aceton	64,0																				
dimetilsulfoksid	150,0																				
acetonitril	52,0																				
Brzina hidrolize	Tiakloprid je stabilan u anaerobnim vodenim uvjetima (DT ₅₀ > 1 godine).																				
Fotokemijska razgradnja	Tiakloprid u otopini ne apsorbira UV zrake iznad 290 nm pa se stoga ne očekuje da će biti podložan izravnoj fotolizi.																				
Pokretnost u tlu	niska do umjerena pokretljivost K _{OC} = 1100 mL/g; K _{Foc} = 393 – 870 mL/g																				
Postojanost u tlu	niska postojanost DT ₅₀ = 0,33 – 3,35 dana																				
Broj donora vodikove veze	0																				
Broj akceptora vodikove veze	4																				
Topološka polarna površina (Å²)	77,6																				

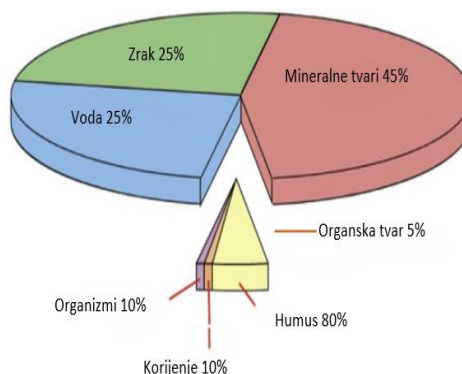
Primjenjuje se zaštitu jabuka i krušaka u suzbijanju: lisnih uši (*Aphididae*), jabučne osice (*Holocampa testudinea*), lisnih minera (*Lyonetiidae*), jabučnog savijača (*Cydia pomonella*) i savijača kožice ploda (*Tortricidae*). Na breskvama, marelicama, nektarinama, trešnjama, rajčicama, patlidžanu, paprici, krastavcima, lubenicama, dinjama i ukrasnom bilju koristi se za suzbijanje lisnih uši i krompiru za suzbijanje krumpirove zlatice.

Glavni put razgradnje tiakloprida u tlu je mikrobiološka razgradnja (DT_{50} od 0,6 do 3,8 dana). Stabilan je u anaerobnim vodenim uvjetima (DT_{50} preko 1 godine), a razgrađuje se u aerobnim vodenim uvjetima s DT_{50} od 10 – 63 dana, vrlo je slabe topljivosti u vodi (0,19 g/L). Metaboliti tiakloprida amid (74 %) i sulfonska kiselina (20 %) predstavljaju opasnost od zagađenja pitkih voda, iako je njihova toksičnost mnogo manja od roditeljske molekule zbog veće polarnosti i lakšeg izlučivanja. DT_{50} metabolita amida i sulfonske kiseline u aerobnim uvjetima tla je 32 – 142 dana odnosno 12 – 73 dana. Roditeljska molekula kao i njezini metaboliti čvrsto se vežu za čestice tla, imaju nizak potencijal ispiranja u podzemne vode iznimno ako se radi o propusnom tlu i područjima gdje su podzemne vode plitko ^[115].

1.3. Tlo

Tlo smješteno između atmosfere i litosfere u neprestanoj je interakciji s biosferom i hidrosferom. Prema procjenama oko 60 – 70 % tla u EU nije zdravo ^[116], procesi degradacije kao što su erozija, zbijanje, smanjenje udjela organske tvari, onečišćenje, gubitak bioraznolikosti, salinizacija i prekrivanje i dalje traju ^[117]. Sve to je posljedica neodrživog korištenja zemljišta i upravljanja njime, prekomjernog iskorištavanja i emisija onečišćujućih tvari.

Volumni sastav tla po sastavnicama prikazan je na Slici 6. Čvrsta faza koja čini 50 % ukupnog volumena tla sastavljena je od mineralnog (45 %) i organskog dijela (5 %), dok preostali dio čine tekuća (25 %) i plinovita faza (25 %). Živu fazu odnosno edafon tla čine bakterije i aktinomicete (40 %), gljive (40 %), makrofauna (5 %), mikro i mezofauna (3 %) i crvi (12 %). Smatra se da je optimalan sastav čvrste faze tla 93 % minerala i 7 % organskih tvari (85 % humusa, 10 % korijenja i 5 % edafona) što je rijetko u proizvodnji usjeva, dok vrtna tla mogu sadržavati i više organske tvari. Idealni sastav za različite agroekološke uvjete i način biljne proizvodnje može znatno varirati, a često je mišljenje kako su teksturno najpovoljnija ilovasta tla koja sadrže oko 40 % pijeska, 40 % praha i 20 % gline.



Slika 6. Prikaz volumnog sastava tla po sastavnicama (prilagođeno prema [118])

1.3.1. Anorganska tvar tla

Sorpcijska mjesta vezivanja anorganske tvari tla i organskih mikrozagađivala čine hidroksilne grupe, hidrofobni Si–O mostovi, adsorbirane molekule vode, metali koji se nalaze na površini minerala i hidratizirani kationi ^[119]. Minerali gline su od velike važnosti u prirodnom okolišu, oni upravljaju geokemijskim ciklusom elemenata, imaju veliku primjenu u građevinarstvu, industriji, poljoprivredi, inženjeringu, sanaciji okoliša, geologiji itd. Sorpcija polarnih pesticida na mineralne sorbense dešava se na glini (silikatni minerali), oksidima i hidroksidima ^[120]. Na tetraedarskim i oktaedarskim slojevima minerala gline hidroksilne grupe (Si–OH i Al–OH) se preko vodikovog atoma vežu za kisikove ili dušikove grupe organskih pesticida, dok kisik iz ovih slojeva stvara vodikove veze s vodikom iz hidroksilnih i amino grupa organskih pesticida ^[121]. Godišnje prosječno nastane 0,0002 g gline na svakih 100 g tla, promjer čestica gline je manji od 0,002 mm ali s velikom specifičnom površinom omogućuje snažnu sorpciju, odnosno slabiju desorpciju i površinsku katalizu ^[122]. Površina gline je polarne i ionske strukture, na krajevima kristalne rešetke negativni naboj potiče od nezasićenih valencija silikata i aluminijevog hidroksida, hidroksilnih grupa i izomorfne supstitucije aluminija. Visok kapacitet sorpcije u sustavu tlo/voda pokazuju i u različitoj mjeri iskristalizirani oksidi mangana, aluminija i željeza zbog svojih amfoternih svojstava i velike specifične površine ^[123]. Mineralna tvar tla ima značajnu ulogu u sorpciji hidrofobnih organskih molekula u slučaju vrlo niskog sadržaja organskog ugljika (< 0,01 %) ^[124,125]. Značajan je utjecaj mineralne tvari tla na sposobnost huminskih tvari u vezivanju hidrofobnih organskih molekula, naime interakcijom mineralnih površina s amorfnom alifatskom organskom tvari dolazi do stvaranja kondenziraniye forme čime se doprinosi sorpciji organskih mikrozagađivala ^[126]. Kaolinit i montmorilonit sorbiraju različite dijelove organske tvari tla. Kaolinit značajno sorbira alifatske, dok površina montmorilonita sorbira peptidne i alifatske spojeve ^[127,128].

1.3.2. Mehanički sastav tla (tekstura tla)

Veličine čestica u tlu kreću se od nevidljivih iona, molekula, koloida do čestica kamena. Mehanički sastav ili teksturu tla ne određuje organska tvar već samo veličina mineralnih čestica, tj. odnos pojedinačnih čestica koje se razlikuju po veličini i obliku te koje se slabijim mehaničkim silama ne mogu dalje dijeliti. Priroda mineralnog tla ovisi o karakteristikama čestica. Prema sustavu nomenklature za teksturu tla prema američkom ministarstvu poljoprivrede (U.S. Department of Agriculture (USDA)), tla su grupirana kako je prikazano u Tablici 4 ^[129].

Tablica 4. Kategorizacija čestica tla na osnovu njihove veličine

Teksturna oznaka	Veličina čestice (mm)
Kamen	> 20
Šljunak	20 – 2
Krupan pijesak	2 – 0,2
Sitan pijesak	0,2 – 0,02
Prah	0,02 – 0,002
Glina	< 0,002
Koloidna glina	< 0,0002 ili < 0,0005

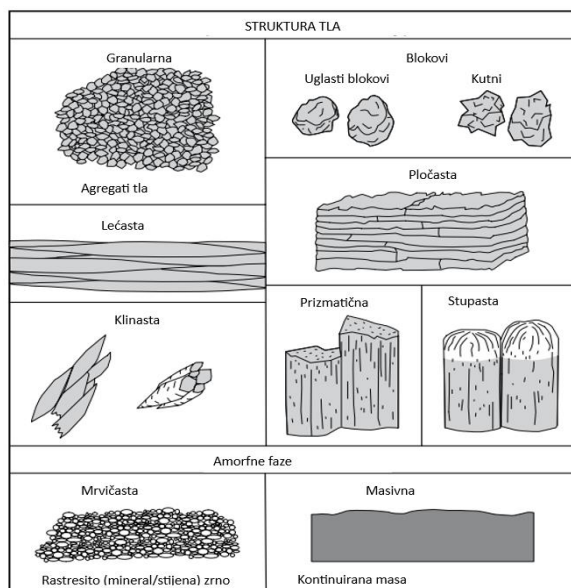
Čestice koje nisu više podložne usitnjavanju javljaju se u obliku strukturnih agregata i svrstavaju se u karakteristične frakcije. Utvrđuje se njihov postotni sadržaj u tlu koji određuje teksturu tla. Teksturane klase tla određene su udjelom pojedine frakcije tla. O teksturnim svojstvima tla ovisi ishrana bilja, odnosno opskrba korijena vodom i zrakom. U Hrvatskoj se primjenjuje Atterbergova podjela prema kojoj se grafičkom metodom očitava teksturna oznaka tla iz tzv. Atterbergovog trokuta kojeg sačinjava 12 glavnih teksturalnih klasa dobivenih kombinacijama različitih udjela gline, praha i pijeska. Pijesak je zrnasta izgleda, vidljiv golim okom, ne zbija se u masu, rastresit je, ima mali kapacitet za vodu, niski udio organske tvari, slabo zadržava vlagu i hranjive tvari, ima malu sposobnost izmjene kationa, niski puferski kapacitet te se mora navodnjavati i gnojiti kako bi se mogao koristiti u poljoprivredi. Prah vidljiv je samo mikroskopom, ima sporiju drenažu, zadržava bolje hranjive tvari od pijeska, erozivan je. Tamnije čestice tla sadrže više organske tvari i manje pora te imaju visoki kapacitet sorpcije i sporiju kinetiku, dok suprotno njima svijetlije čestice tla pokazuju slabiju sorpciju i bržu kinetiku. Kleinedam i sur. ispitivali su sorpciju fenantrena u pijesku i šljunku, i potvrdili da je za predviđanje sorpcije organskih zagađivala važan sastav i geokemijska heterogenost tla ^[130]. Glina ima veliku aktivnu površinu

i veliku sorpcijsku moć, negativnog je naboja, velike plastičnosti, bubri u mokrom stanju, puca pri stezanju, otežano je kretanje molekula vode i zraka ^[126]. U interakciji organske tvari s frakcijom gline nastaju kristalno-amorfni kompleksi gdje je prvih nekoliko molekularnih slojeva amorfne faze podvrgnuto preraspodjeli oblika. Ova novostvorena kondenzirana faza može povećati nelinearnost sorpcijskih izoterma. Može se zaključiti da će sorbirana mikrozagađivala u amorfnoj fazi organske tvari imati mnogo veću biodostupnost, od onih sorbiranih u kondenziranoj fazi ^[131–133]. Glina hidrofilnog karaktera teži hidrofobnim pesticidima te zamjenjuje anorganske katione organskim ionskom izmjenom ^[134]. Glina „štiti“ organsku tvar tla od napada mikroba naročito u vlažnijim tlima, međutim u suhim tlima zaštitni mehanizmi gline se smanjuju i dolazi do još veće mineralizacije dušika nego u tlima s manjim sadržajem gline ^[135]. Međutim jasno je da se sorpcija na mineralima gline odvija kao kooperativni proces, s obzirom da mnoge molekule nose više funkcionalnih skupina s različitim aktivnostima. Glinena mineralna površina je heterogeni sustav sposoban inducirati različite vrste vezanja, i to je razlog zašto je teško dobiti potpunu sliku sorpcije ^[136]. Neonikotinoidi općenito imaju mali afinitet vezanja za minerale tla ^[137].

1.3.3. Struktura tla

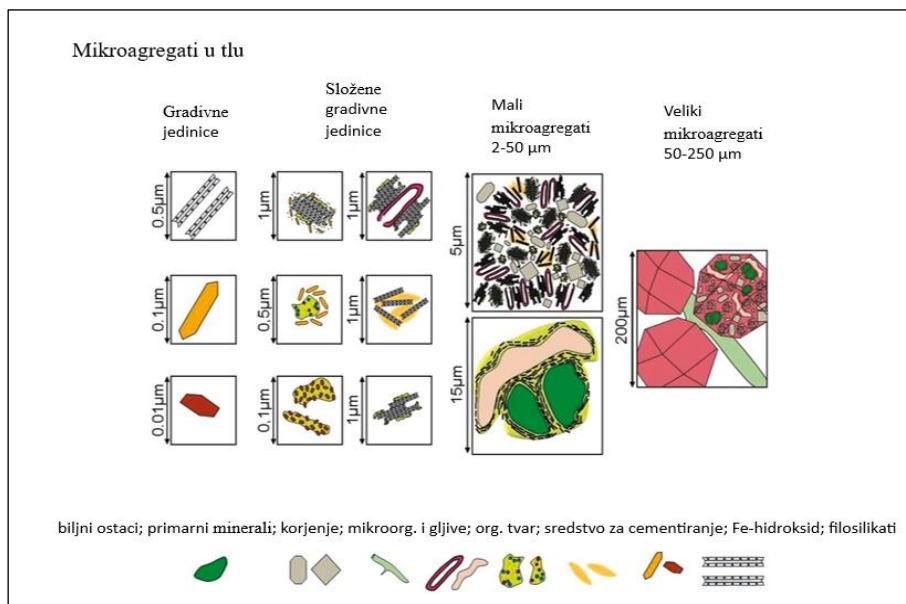
Međusobni raspored pojedinih čestica predstavlja strukturu tla. Povezivanjem organske tvari tla sa česticama primarnih i sekundarnih minerala nastaju makro ($\varnothing \leq 0,25$ mm) i mikro ($\varnothing > 0,25$ mm) strukturni agregati koji određuju strukturu tla ^[138]. Karbonati (CaCO_3), Fe- i Al-hidroksidi te minerali gline smatraju se najvažnijim mineralima za stvaranje mikroagregata ^[139]. Na razini mikroagregata postoji ogromna složenost organske tvari koja je uključena u stvaranje i stabilizaciju organo-mineralne asocijacije, uglavnom polisaharidnog ^[140], proteinskog ^[141] i lipidnog ^[142] karaktera. Svojstva tla povezuju se s karakteristikama mikroagregata (Slika 8.) kao “krajnjih čestica”.

Stabilnost mikroagregata pojačavaju multivalentni kationi koji povezuju organske koloide i glinu, a makroagregati su povezani korijenjem biljaka ^[144]. Strukturni agregati (Slika 7.) se prema obliku mogu razvrstati u kubiformne, stubaste, laminoformne, zrnate. Struktura i tekstura tla određuju uvjete za rast korijenja, vodoodrživost i prozračnost. Glinasta i ilovasta tla imaju strukturne agregate, dok pjeskovita tla uopće nemaju strukture jer njihove čestice slobodno zauzimaju prostor. Trodimenzionalna struktura mikroagregata tla definira prilično stabilan i složen sustav međusobno povezanih i slijepih šupljina i pora različite veličine, oblika i geometrije, koji osigurava iznimno veliko, heterogeno i morfološki složeno unutarne i vanjsko biogeokemijsko sučelje ^[145]. Mikroagregati (Slika 8.) su zajedno povezani u makroagregate (> 250 μm) privremenim vezivnim sredstvima kao što su korijenje i hife, ali i prolaznim izvanstaničnim polimernim tvarima i biomolekulama, uključujući polisaharide i proteine ^[138,141,146].

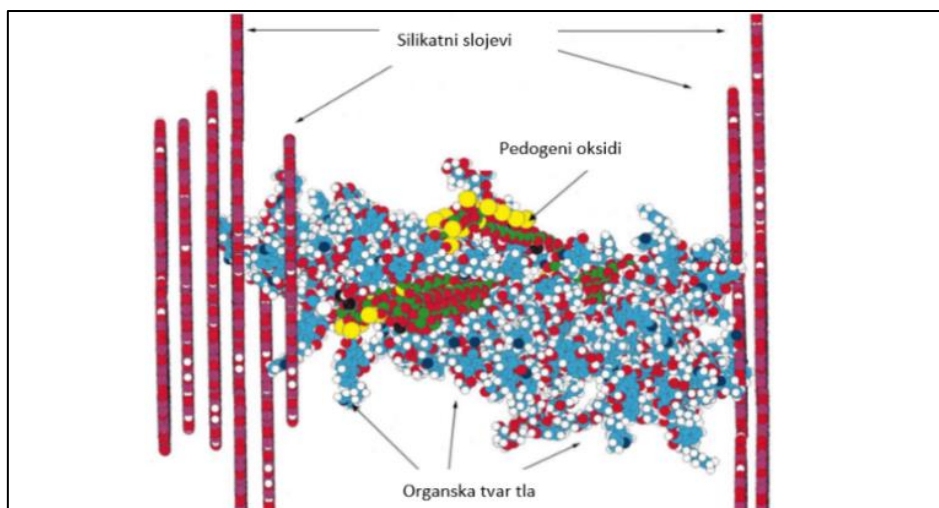


Slika 7. Primjeri tipova strukture tla. (prilagođeno prema: [143])

Povezanost huminske tvari s proteinima, polisaharidima, oksidima i mineralima gline, odnosno model organsko-mineralnog agregata opisali su Leinweber i Schulten ^[147]. Konvencionalna pirolizna plinska kromatografija/masena spektrometrija (Py-GC/MS) korištena je za istraživanje širokog spektra biljnih materijala i humusnih tvari (Slika 9.) u sredini je prikazan kompleks koji se sastoji od mineralne matrice silikatnih slojeva, 4 tetramera i 10 monomera huminske kiseline, 3 trisaharida, 5 polisaharida i malog cikličkog peptida. Pedogeni oksidi vezani su s kompleksom organske tvari tla. Prisutne su jake dipol-dipol ionske interakcije i prijenos naboja.



Slika 8. Mikroagregati u tlu (prilagođeno prema: [138])



Slika 9. Model organsko-mineralnog agregata

Boje elemenata: vodik, natrij i kalij-bijeli; ugljik, silicij, kisik-crvena; dušik-plava; silicij-ljubičasta; željezo-zelena; kalcij-žuta; i magnezij-crna. (*prilagođeno prema: [147]*)

Heterogena struktura tla ima važnu ulogu u mikrobnim procesima razgradnje pesticida, veći postotak gline i vlage u tlu smanjuje mineralizaciju i nitrifikaciju. Promjena vremenskih ciklusa sušenja i vlaženja tla utječe na mikrostrukturu tla što ima neizravan učinak na pokretljivost mikrozagađivala, stoga je velika važnost u razumijevanju ovih procesa naročito uslijed klimatskih promjena ^[148]. Područja s visokim temperaturama i niskim količinama oborina utječu na smanjenje razgradnje pesticida ^[149]. Prevelika zasićenost tla vodom dovodi do slabe aeriranosti i do narušavanja vodo-zračnog režima tla što rezultira usporavanjem procesa dekompozicije i mineralizacije i do pojave anaerobnih uvjeta ^[150]. Veći volumen pora u tlu stvara bolji medij za bakterije i smanjuje mineralizaciju ^[151]. Tekstura tla ima važnu ulogu u zaštiti organske tvari od mikrobne razgradnje ^[152]. Tla koja su vrlo suha (nema kompeticije molekula vode za sorpcijska mjesta) postaju vrlo sorptivna za polarne i nepolarne pesticide, naročito ako se voda zamijeni nepolarnim otapalom ^[153]. U takvim uvjetima površina minerala gline postaje mjesto sorpcije ^[154].

1.3.4. Organska tvar tla

Značaj organske tvari u tlu je velik, ona predstavlja izvor hranjivih tvari za biljke, stvara strukturu i stabilnost agregata tla, zadržava vodu te omogućuje kretanje vode i zraka kroz tlo, važna je za puferni efekt tla, sprječava ispiranje hranjivih tvari, daje boju tlu i snižava gustoću čvrste faze. Razmjena hranjivih tvari, energije i ugljika između organske tvari tla, okoliša, vodenih sustava i atmosfere važna je za poljoprivrednu produktivnost, kvalitetu vode i klimu. Organska tvar nastala razgradnjom ostataka biljnih i životinjskih organizama koji u određenom stupnju razgrađenosti nisu više

isti spojevi u odnosu na tvar iz koje su nastali i zatim najvećim dijelom iznova grade organske spojeve tla, ali bitno različite u odnosu na živu tvar, sastavljena je od grupe spojeva odnosno humusnih tvari. Količina nastale organske tvari ovisi o više abiotskih i biotskih faktora, prisustvu mikroorganizama (bakterija i gljiva) i mikrofaune (gujavice i mravi) nužnih za razgradnju te interakciji bioloških čimbenika i matičnih stijena pod određenim hidrotermnim uvjetima. Organsku tvar može se podijeliti na živu (edafon) i mrtvu, ona predstavlja kontinuum organskih spojeva koji se progresivno razgrađuju. Prisutnost organske tvari u tlu određuje razliku između tala kao prirodnih staništa za biljke i rastresite mase stijena koje su usitnjene u termičkim i kemijskim procesima njihovog postupnog raspadanja. Organska tvar je jedini izvor energije za životnu aktivnost mikroorganizama tla pa bi njezinim nestankom došlo do katastrofalnih posljedica po čitav život na Zemlji ^[155]. Degradacija i osiromašenje tla uslijed loših poljoprivrednih praksi te posljedično pad biološke raznolikosti tla doveo je i do smanjenja organske tvari tla ^[150]. Zalihe ukupnog organskog ugljika u tlu smanjivale su se tijekom desetljeća bez obzira na primjenu organskih ili anorganskih gnojiva, što je potvrđeno ispitivanjima u Švicarskoj i Engleskoj ^[156,157] te i dalje traje kontinuirano iscrpljivanje organske tvari koja se akumulirala od nekoliko desetljeća do stoljeća prije poljoprivredne uporabe tla ^[158].

Ahmad i sur. ispitivali su utjecaj strukturnog sastava organske tvari tla i sorpcije pesticida, koristeći 27 uzoraka tala s područja ekoloških zona Australije i Pakistana. Analiza je provedena CPMAS ¹³C NMR spektroskopijom (spektroskopija nuklearne magnetske rezonancije s unakrsnom polarizacijom i magičnim kutom vrtnje). Dobivene su pozitivne korelacije između aromatičnosti organske tvari i sorpcije pesticida i negativne korelacije s alkilnim komponentama organske tvari što dokazuje da je aromatska komponenta organske tvari dobar prediktor sposobnosti vezivanja neionskih pesticida za tlo ^[159]. Korištenje prosječne vrijednosti K_{OC} nije dovoljno za procjenu sposobnosti vezivanja pesticida za organsku tvar tla te je potrebno detaljno istražiti kemijsku prirodu organske tvari (konformaciju molekularnih komponenti) tla. Gauthier i sur. su pretpostavili da je aromatičnost humusnih tvari imala važnu ulogu u vezivanju organskih mikrozagađivala, na način da se s povećanjem broja konjugiranih veza povećala polarizabilnost humusnih tvari kao i njihova interakcija s organskim mikrozagađivalima ^[160]. Kile i sur. istraživali su korelacije polariteta organske tvari u tlu i sedimentu i sorpcije neionskih spojeva. Polariteti organske tvari tla i sedimenta analizirani su u 19 uzoraka tala i 9 slatkovodnih sedimenata, određeni su CPMAS ¹³C NMR spektroskopijom u čvrstom stanju i uspoređeni s objavljenim koeficijentima raspodjele (K_{OC}) ugljikovog tetraklorida iz vodene otopine. Rezultati ove studije pokazuju da je polaritet organske tvari značajan čimbenik u objašnjavanju razlika u koeficijentu K_{OC} između organske tvari u tlu i sedimentima. Naizmjenična izravna korelacija zbroja alifatskih i aromatskih strukturnih ugljikovodika s K_{OC} ukazuje na utjecaj nepolarnog ugljikovodika na raspodjelu otopljenih tvari. Dodatni podaci elementne analize odabranih uzoraka potvrđuju učinak polariteta organske tvari na učinkovitost raspodjele nepolarnih otopljenih tvari. Razlike u postocima organske tvari

tla i sedimenta mogu se pripisati dijagenezi, odnosno svim kemijskim, fizikalnim i biološkim promjenama kojima talozi podliježu nakon početne sedimentacije. Dijageneza se povećava s dubinom i vremenom ukopa. Sazrijevanje (također nazvana katageneza) rezultat je povišene topline i tlaka koji djeluju na organsku tvar, gdje mogu biti uključene i interakcije s mineralnim površinama i složenim metalima, favorizira se transformacija otvorenih lanaca u zasićene prstenove i konačno u aromatične mreže; vodik postaje dostupan za inter- ili intra molekularne procese redukcije. Tako mogu nastati visoko uređene, stabilne strukture (npr. grafit) ^[161].

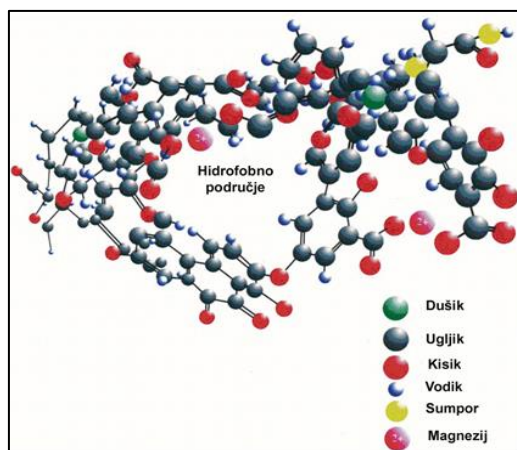
Veliki broj mikroorganizama ne može razgraditi humus zbog njegovih interakcija s mineralnim fazama tla i složenih kemijskih veza te se on dugo zadržava u tlu. Humus ili humificirana organska tvar preostali je dio organske tvari koji su iskoristili i transformirali mnogi različiti organizmi u tlu. Vrlo upečatljiva karakteristika humusa je njegova sposobnost interakcije s metalnim ionima, oksidima, hidroksidima, mineralima i organskim molekulama kao što su pesticidi, pri čemu dolazi do akumulacije ovih spojeva u određenim slojevima tla čime se smanjuje njihovo štetno djelovanje ^[150,162]. Za čestice organske tvari koje su sačuvale svoju organiziranu strukturu žive tvari kaže se da su inertna organska rezerva tla, dok frakciju čije su čestice sitne i imaju osobine koloida predstavljaju humus i humusne kiseline. Kapacitet sorpcije organske tvari ne ovisi samo o kemijskoj strukturi već i o njezinoj veličini odnosno površini te broju sorpcijskih mjesta ^[163].

1.3.5. Karakteristike huminskih tvari

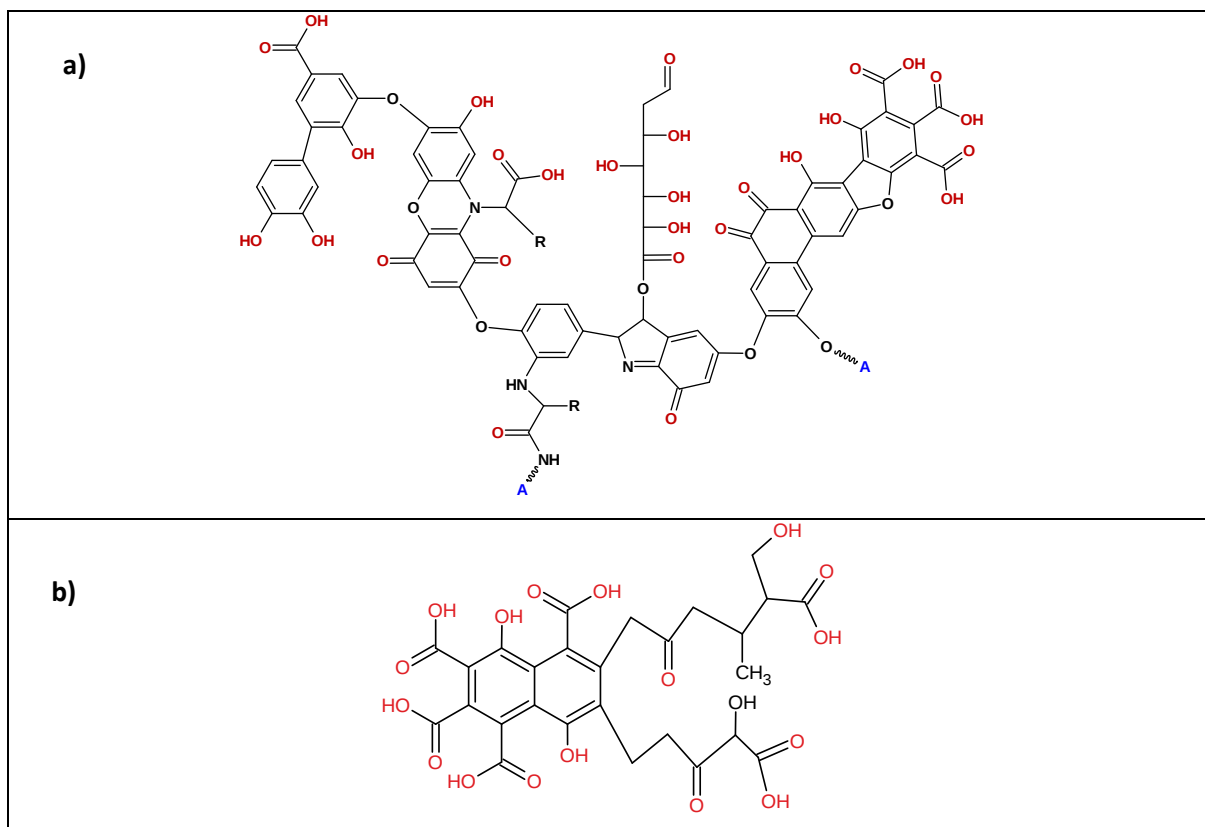
Huminske tvari (Slika 10. i 11.) su heterogene smjese makromolekula koje imaju molekulsku masu u rasponu od nekoliko stotina do nekoliko stotina tisuća daltona. Sposobnost protonacije-deprotonacije nakon promjene pH otopine daje huminskim tvarima osobine makromolekularnih kiselina ili oligoelektrolita. Mjeru polarnosti huminskih tvari predstavlja odnos O/C ovisno o broju polarnih grupa gdje su najpolarnije fulvinske kiseline (odnos O/C od 0,71 do 0,75), zatim manje polarne huminske kiseline (odnos O/C od 0,45 do 0,51) te najslabije polarni humini (odnos O/C oko 0,45) ^[164]. Prema klasifikaciji Hoppe-Seyler-a (ekstrakcija u razrijeđenim otopinama baza (npr., 0,1 M NaOH)) i topljivosti u razrijeđenoj kiselini otopine (npr., pH = 1) definirane su tri huminske frakcije: ^[165]

1. **Huminske kiseline** – topljive samo u vodenim otopinama pri višim pH vrijednostima (obično se kao granica uzima pH $\approx$ 8),
2. **Fulvinske kiseline** – topljive u vodi pri bilo kojem pH i u polarnim organskim otapalima kao što su aceton ili metanol, i
3. **Humini** – predstavljaju prostorno umreženu makromolekularnu tvar koja nije topljiva ni u kojem otapalu.

Huminske kiseline (Slika 10.) nisu pojedinačne molekule, već kompleks različitih kiselina koje sadrže karboksilne i felotane skupine ^[165]. Izdvajanjem huminskih kiselina iz humusnih tvari izdvaja se kompleks spojeva sličnog kemijskog sastava povezanih slabim Van der Waalsovima silama ^[166]. U prosjeku 35 % huminske kiseline je aromatičnog karaktera, a preostale komponente su u obliku alifatskih molekula što im omogućuje interakcije s polarnim i s nepolarnim mikrozagadivačima. Bogate su dušikom, otporne na razgradnju i najkvalitetnija su frakcija humusa, aromatski mostovi daju im hidrofobni karakter, topljive su u vodenim otopinama pri višim pH vrijednostima (granica pH $\approx$ 8). Relativna molekularna masa im je prema Duanu i Gregoryu od 2000 do 5000 Da ^[167], prema Schefferu i Schachtschabelu 600 do 900 Da ^[168], i za micelu je navedena masa 1000 do 3000 Da ^[166]., elementarni sastav: C (51 – 62 %), H (2,8 – 6,6 %), O (31 – 36 %) i N (3,6 – 5,5 %). Prema Schulten-u i Schnitzer-u huminske kiseline posjeduju trodimenzionalnu strukturu s cikličkim jezgrama povezanih mostovima tipa –O–, –N=, –NH– ili –CH₂– na koje su vezani polimerni ugljikovi lanci koji nose funkcionalne ili reakcijske skupine (–COOH, –OH, –OCH₃ i =CO) koje određuju karakter veze huminskih kiselina i čestica tla, međutim ne prikazuje se udio monosaharidnih jedinica, aminokiselina, kinonskih, amidnih i tio-struktura ^[169].

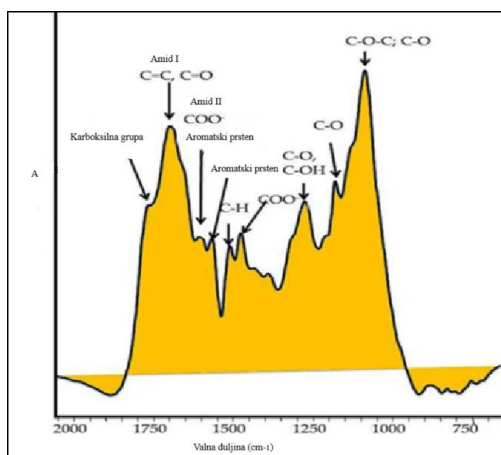


Slika 10. Interakcija Mg^{2+} iona s molekulom huminske kiseline i njeno savijanje oko hidrofobnog područja (prilagođeno prema: [170])



Slika 11. Prikaz strukture molekula a) huminske i b) fulvinske kiseline (prilagođeno prema: [171])

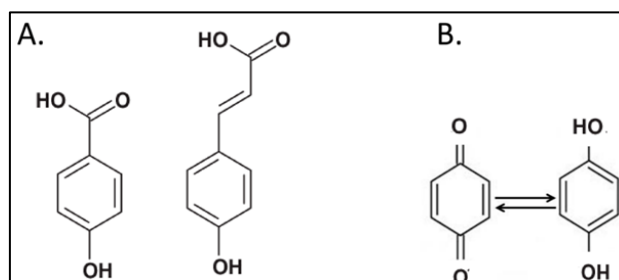
Na Slici 12. prikazan je FT-IR spektar (engl. „*Fourier Transform-Infra-Red*“) infracrvene spektroskopije s Fourierovom transformacijom humusnih tvari tla gdje su identificirane strukturne razlike humusnih tvari uglavnom vezane za alifatsku i aromatsku skupinu i glavne oksigenirane funkcionalne skupine prikazane u spektru (sadrže: kisik u karbonilnoj, karboksilnoj, hidroksilnoj skupini; dušik u aminima, amidima; sumpor u sulfhidrilnim skupinama).



Slika 12. FT-IR spektar humusnih tvari tla. (prilagođeno prema: [172])

Prema modelu koji su predložili Piccolo i sur. ^[173], huminska kiselina se ne sastoji od dugih lanaca, već od malih jedinica povezanih slabim intermolekularnim silama, što je bila osnovna ideja u Wershawovom izvornom prijedlogu ^[174] da se molekule huminskih kiselina udružuju kako bi formirale micle u vodenoj otopini. Kasniji razvoj ideje općenito je zadržao koncept polimera ^[166]. Međutim tradicionalno shvaćanje huminskih tvari kao polimera nije potkrijepljeno znanstvenim dokazima, već samo pretpostavkama na temelju laboratorijskih eksperimenata s modelnim molekulama i neopravdanih rezultata pogrešnom primjenom analitičkih postupaka, umjesto toga veliki je broj dokaza za shvaćanje konformacijske prirode huminskih tvari koje treba promatrati kao supramolekularne asocijacije samosastavljajućih heterogenih i relativno malih molekula koje proizlaze iz razgradnje mrtvog biološkog materijala. Struktura molekule huminskih tvari stabilizirana je disperzivnim silama kovalentnih veza. Hidrofobne (van der Waals, $\pi - \pi$, CH – π) i vodikove veze su odgovorne za prividnu molekularnu veličinu huminskih tvari ^[166].

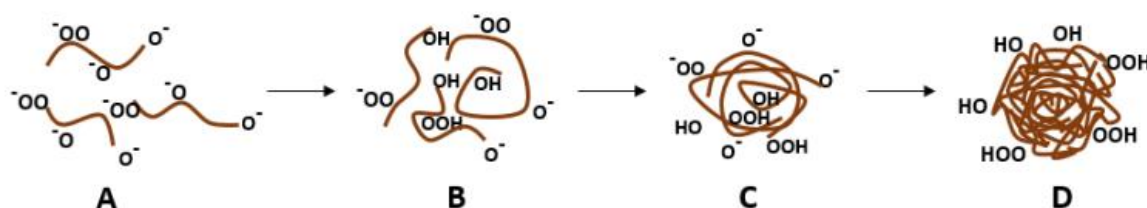
Huminske kiseline (Slika 11.) uglavnom se sastoje od fenolne, karboksilne, enolne, kinonske i eterske funkcionalne grupe, ali mogu uključivati šećere i peptide, međutim fenolne i karboksilne grupe su najzastupljenije ^[175]. Kinoni kao elektron akceptori odnosno organski radikali, sudjeluju u redukciji huminske tvari mikroorganizmima i odgovorni su za stvaranje reaktivne vrste kisikovih spojeva. Reduciraju se na semikinone, koji se stabiliziraju pomoću svojih aromatičnih prstenova i dalje reduciraju u još stabilnije hidrokinone ^[176]. Aeschbacher i sur. ispitivali su svojstva huminskih tvari kao donora elektrona te su zaključili da huminske tvari u vodama imaju viši kapacitet doniranja elektrona od huminskih tvari na kopnu, što je posljedica oksidativne transformacije huminskih tvari u okolišu i smanjenja fenolnih jedinica koje doniraju elektron. Dokazali su da su fenolni dijelovi glavni donori elektrona u huminskim tvarima, koji djeluju kao antioksidansi i time utječu na biogeokemijske i redoks reakcije mikrozagađivala u prirodnim i umjetno stvorenim sustavima. Utvrdili su da podrijetlo i starost ovih tvari ima izravan utjecaj na njihova reducirajuća svojstva ^[177] (Slika 13.).



Slika 13. (A) Kemijska struktura fenolnih kiselina; (B) Kinoni su skupine koje prihvaćaju elektrone i reduciraju se u hidrokinone. (prilagođeno prema: [172])

Iz tla se lako ekstrahiraju lužinom (KOH ili NaOH), a zatim se talože kiselinama, topljive su u lužinama, djelomično topljive u vodi i netopljive u kiselim medijima. Huminske kiseline i njihove soli zadržavaju se u gornjim slojevima tla poput gela i ne ispiru se. Predstavljaju polidisperzni sustav zbog različitih kemijskih osobina te fleksibilni linearni polimer u obliku zavoynice.

U alkalnim medijima fenolne i karboksilne skupine se deprotoniraju, a odbijanje ovih negativno nabijenih skupina uzrokuje da molekule poprime rastegnutu konfiguraciju (Slika 14.). Smanjenjem pH, funkcionalne skupine se protoniraju, a učinci odbijanja svedeni su na najmanju moguću mjeru, što uzrokuje da molekula poprima zavijenu i kompaktnu strukturu, ovo ponašanje je odgovorno za deterdžentske karakteristike huminskih kiselina, slično kao i kompleksiranje s metalnim ionima.



Slika 14. Ponašanje molekule huminske kiseline u alkalnim uvjetima i proces agregacije pH redukcijom.
(prilagođeno prema: [170])

- A) alkalni pH medij – odbijanje naboja; B) porast pH – intramolekularna agregacija; C) porast pH medija – intermolekularna agregacija; D) kiselni pH medij – precipitacija.

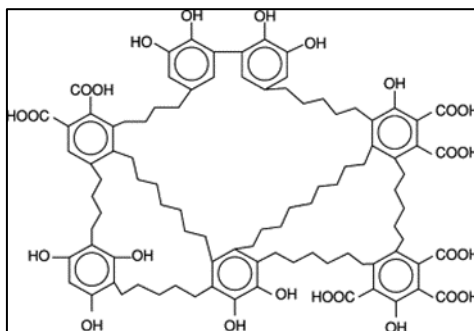
Antioksidativna, antimutagena, desmutagena, fungicidna i baktericidna svojstva huminskih kiselina primjenjuju se u proizvodnji kozmetike te sredstvima za zaštitu od UV zračenja [178–181].

Fulvinske kiseline (Slika 11.) su niskomolekularne kiseline s više alifatskih mostova koji im daju hidrofilni karakter. Soli fulvokiselina topljive su u vodi pri bilo kojem pH i u polarnim organskim otapalima kao što su aceton ili metanol, tvore komplekse s metalima i izrazito su kisele, pa su čimbenik destrukcije tla. U tlu imaju ulogu zaštitnih koloida te se aluminij i željezo vezani u organo-mineralne komplekse ispiru iz tla. Fulvokiseline su žućkaste (otuda im potječe naziv) ili crvenkaste boje, molekularna masa im je oko 2000 Da [182], dakle znatno su manje u odnosu na huminske kiseline, a zaostaju u otopini nakon taloženja huminskih kiselina. Elementarni sastav im je: C (42 – 47 %), H (3,5 – 5 %), O (45 – 50 %) i N (2 – 4,1 %). Fulvokiseline također imaju cikličke jezgre, ali manje kondenzirane te su kiselijske i topljivije u vodi u odnosu na huminske kiseline.

Humini (Slika 15.) predstavljaju prostorno umreženu makromolekularnu tvar koja nije topljiva ni u kojem otapalu [183,184], ekstrahiraju se iz tla toplom lužinom (NaOH), a smatra se da su reducirani anhidridi humusnih kiselina. Humini čine otprilike 50 – 70 % huminskih tvari na Zemlji [185]. Na temelju studija nuklearne magnetske rezonancije utvrđeno je da su glavne komponente humina pretežno alifatski

ugljikovodici, osobito oni koji se nalaze u lipidima, voskovima, kutikularnim materijalima koji čine manje komponente biljaka ^[186]. Humini čine 50 % organske tvari u mineralnim tlima i više od 70 % u litificiranim sedimentima ^[187]. Smatralo se da razlike između humina i topljivijih humusnih tvari leže uglavnom u svojstvima kao što su veća molekularna masa i niže razine funkcionalnih skupina (osobito karboksilnih i hidroksilnih) koje dovode do niže gustoće naboja i smanjenog polariteta što rezultira smanjenom topljivosti u alkalnim vodenim ekstraktantima ^[188]. Otkriće funkcije humina kao izvanstaničnog posrednika elektrona, odnosno kao izvanstaničnog donora elektrona za mikroorganizme u anaerobnim mikrobnim redukcijским procesima pružilo je uvid u ulogu i potencijal humina u bioremedijaciji mikrozagađivala ^[186]. Proteklih 200 godina znanstvenici su uložili velike napore u standardizaciji postupaka analize humina što je otežano zbog utjecaja taksonomije tla, vremenskih uvjeta, vegetacije, sadržaja vode u tlu, gnojidbe itd., koje treba uzeti u obzir ^[189–191]. Nakupljanje humina u tlu u odnosu na njegovu količinu u biljkama govori o njegovoj otpornosti na razgradnju što predstavlja posljedice za okoliš. Neke od glavnih funkcija humina u tlu su poboljšanje sposobnosti zadržavanja vode, funkcioniranje sustava kationske izmjene i poboljšanje plodnosti tla.

Sva tri člana navedene podjele ovih specifičnih humusnih tvari pojednostavljeno rečeno sadrže u osnovi iste gradivne jedinice, ali evolucijski su različitog stupnja kondenzacije njihovih jezgri.



Slika 15. Prikaz strukture molekule humina (preuzeto od: [192])

Nehuminske organske molekule oslobađaju se izravno iz stanica svježih ostataka razgradnje, kao što su proteini, šećeri, aminokiseline i škrob i predstavljaju glavnu zalihu hrane za razne organizme u tlu.

Razlike u sastavu huminskih i fulvinskih kiselina prikazane su u Tablici 5.

Tablica 5. Elementarni sastav huminskih i fulvokiselina ^[175] u suhoj tvari i bez pepela (%)

Element	Fulvinska kiselina	Huminska kiselina
C	40 – 50	50 – 60
O	44 – 50	30 – 35
H	4 – 6	4 – 6
N	< 1 – 3	2 – 6
S	0 – 2	0 – 2

1.4. Kiselost tla

Određivanjem pH vrijednosti tla može se saznati mnogo o kemijskim, fizikalnim i biološkim svojstvima tla. Kod niskih pH vrijednosti reakcije tla svi se mikroelementi, osim molibdena, pojavljuju u toksičnim količinama. Kod $\text{pH} \approx 4,5$ javlja se mobilni aluminij, a kod još nižih vrijednosti i mobilno divalentno željezo. Nastaju teško topljivi aluminijevi i željezni fosfati koje biljka ne može iskoristiti. Na pH reakciju tla utječu mineralni, organski dio tla, sorpcijski kompleks i puferna sposobnost tla.

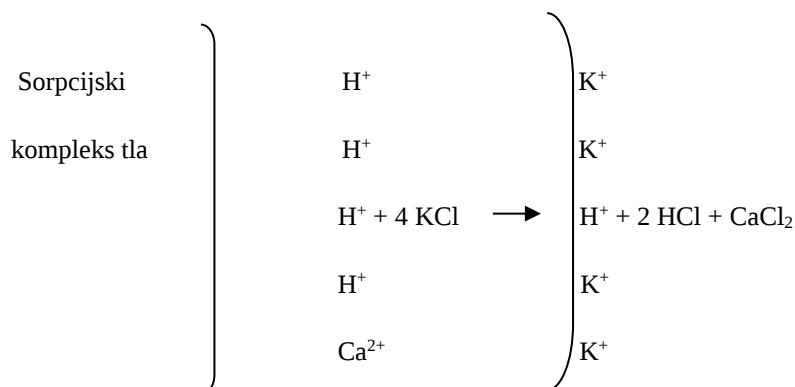
1.4.1. Aktualna kiselost tla

Reakcija otopine tla, odnosno pH otopine tla utječe na pokretnost i raspoloživost hranjivih tvari potrebnog biljkama, pokretnost vode i aeraciju, kemijsko trošenje minerala kao i proces humifikacije. Na promjenu pH vrijednosti tla utječu gnojidba, kalcizacija, industrija, poljoprivreda, fosilna goriva. Osim toga, smanjenje pH vrijednosti tla može značajno povećati pokretljivost i bioraspoloživost teških metala ^[193]. Ocjena reakcije otopine tla temeljem pH vrijednosti prikazana je u Tablici 9. Aktualna kiselost tla nastaje od vodikovih (H^+), aluminijevih (Al^{3+}) te hidroksilnih iona (OH^-) koji su vezani na koloide tla (glina, humus) te se zamjenjuju disociranim organskim (huminske kiseline) i mineralnim kiselinama (H_2CO_3 , HNO_3 , H_3PO_4 , H_2SO_4) i odlaze kroz biljno korijenje u otopinu tla, hidrolize aluminijevih soli, fulvokiselina koje zakiseljavaju tla s malo baza na ekstremno kiselim matičnim supstratima. Kao primarni oblik kiselosti, uzrokuje zakiseljavanje mineralnog dijela tla te utječe na fizikalna, kemijska i biološka svojstva tla.

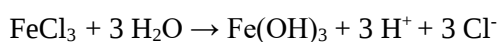
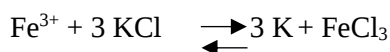
1.4.2. Potencijalna (pasivna) kiselost tla

Supstitucijska kiselost (izmjenjiva kiselost tla) određuje se miješanjem tla s otopinom KCl pri čemu se ne određuju samo slobodni vodikovi ioni već i oni slabije vezani u sorpcijski kompleks tla i istisnuti s K^+ ionima te ioni Al^{3+} i $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$. Ova kiselost predstavlja količinu lužine (0,1 M NaOH)

koja je potrebna za neutralizaciju nastale kiseline (HCl). Ovaj tip kiselosti nastaje supstitucijom iona na sorpcijskom kompleksu djelovanjem neutralnih soli, na nju utječe primjena gnojiva u obliku soli npr. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, KCl i ona je obično za jednu jedinicu pH vrijednosti niža od aktualne kiselosti. Na osnovu supstitucijske kiselosti eliminiran je samo jedan dio vodikovih iona iz sorpcijskog kompleksa tla i to najpokretnijih, koji su potencijalno i najštetniji.



Kalijev ion može iz sorpcijskog kompleksa potisnuti željezne i aluminijske ione, a kao rezultat supstitucije nastaju soli slabih baza i jake kiseline. Hidrolizom ovih soli (FeCl_3 , AlCl_3) oslobađa se HCl koja povećava kiselost otopine.

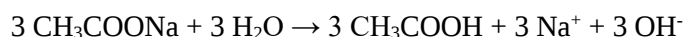


Pod supstitucijskom kiselošću podrazumijevaju se slabije vezani vodikovi, aluminijski i željezni ioni na sorpcijskom kompleksu tla koji se zamjenjuju kationima iz neutralnih soli (KCl).

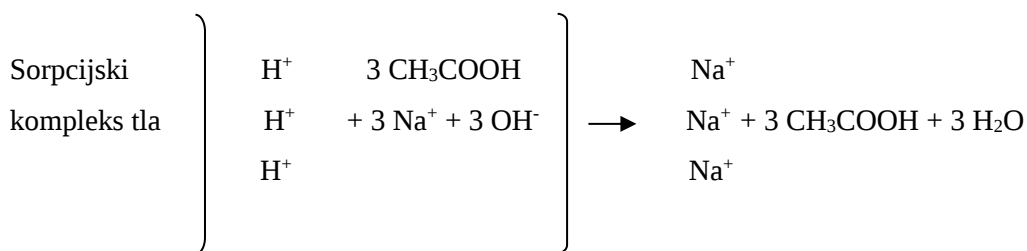
1.4.3. Hidrolitička kiselost tla (ukupna kiselost tla)

Određivanje hidrolitičke kiselosti (HK) i kapaciteta izmjene kationa vrlo je važno kod potrebe kalcizacije tla (dodatak CaCO_3), a izražava se u cmol/kg ili mmol/100 g tla. Pod hidrolitičkom kiselošću podrazumijevaju se vodikovi ioni koji su čvrsto vezani na sorpcijskom kompleksu tla i mogu se zamjenjivati kationima soli jakih baza i slabih kiselina (CH_3COONa , $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$) uz oslobađanje ekvivalentne količine kiselina.

Natrijev ili kalcijev acetat disocira u vodi:



Octena kiselina i natrijeva lužina reagiraju s tlom:



Nastala NaOH jako disocira te se H^+ sa sorpcijskog kompleksa zamjenjuje natrijevim ionima u nastalom lužnatom mediju. Zbog afiniteta OH^- i H^+ iona, OH^- ioni iz sorpcijskog kompleksa snažno potiskuju H^+ ione. Octena kiselina slabo disocira te izostaje učinak slobodnih H^+ iona, reakcija teče u smjeru desorpcije H^+ iona. Nastala octena kiselina ekvivalentna je količini vodikovih iona na sorpcijskom kompleksu tla, pa se titracijom s lužinom određuje veličina hidrolitičke kiselosti tla. Ovim načinom neutralizira se samo dio hidrolitičke kiselosti (do $\text{pH} \approx 7$) što omogućuje optimalne uvjete za uzgoj osjetljivih poljoprivrednih kultura.

1.4.4. Bazičnost (alkalitet) tla

Povećana koncentracija OH^- iona javlja se u aridnim klimatskim područjima te u humidnim područjima s karbonatnim tlima. Bazična reakcija tla može biti posljedica: prisustva CaCO_3 , Na_2CO_3 , baza na sorpcijskom kompleksu tla (ioni kalcija, natrija), utjecaja neutralnih soli alkalija (NaCl , Na_2SO_4) gdje se natrijevi ioni izmjenjuju s bazama sorpcijskog kompleksa do postizanja ravnoteže, međutim kod poremećaja ravnoteže natrijev ion izlazi u otopinu tvoreći lužinu. Bazična reakcija tla u prisustvu kalcijevih iona doprinosi nastajanju mono-, di-, i tri-kalcijevih fosfata koje biljka ne može iskoristiti. Samo mali broj poljoprivrednih usjeva (kamilica) podnosi visoku reakciju tla iznad $\text{pH} \approx 8,5$, takva tla su male plodnosti kod nas su zastupljena u istočnoj Slavoniji te u dolini rijeke Neretve i Mirne, iako su kod nas zastupljenija tla od $\text{pH} 4$ do $\text{pH} 9$ ^[194].

1.4.5. Puferna sposobnost tla

Sposobnost tla odupiranju promjenama pH vrijednosti je puferna sposobnost tla (Tablica 6.). Uvjetovana je sadržajem slabe kiseline H_2CO_3 i njezinih bazičnih soli $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, prisustvom Ca^{2+} na sorpcijskom kompleksu i prisustvom soli humiskih kiselina. Sorpcijski kompleks čine sekundarni minerali gline, hidratizirani oksidi (seskvioksidi), humus, organo-mineralni kompleksi. Glavni mehanizmi puferne moći tla su vezivanje iona na sorpcijski kompleks tla, prisustvo slobodnog CaCO_3 u tlu i građa neutralnih soli huminskih i organskih kiselina. Kapacitet puferizacije tla je ograničen, kada dođe do zasićenja tlo postaje izvor emisije onečišćenja podzemnih voda. Tlo svojom

pufernom moći ublažava nagle promjene pH vrijednosti vezivanjem iona na sorpcijski kompleks i na taj način održava prirodnu ravnotežu ^[195].

Čovjek različitim mjerama gospodarenja regulira reakciju tla: gnojdbom, kalcifikacijom, zakiseljavanjem.

Tablica 6. Puferna sposobnost tla

pH tla	Mehanizam puferiranja
2,0 – 4,0	Oksidacija pirita i redukcija S-minerala: otapanje minerala
4,0 – 5,5	Aluminijevi spojevi
5,5 – 6,8	Izmjena kationa
6,8 – 7,2	Organska tvar i minerali
7,2 – 8,5	Ca i Mg karbonati
8,5 – 10,5	Izmjenjivi Na ⁺ : otapanje čvrstog Na ₂ CO ₃

1.4.6. Kapacitet izmjene kationa (KIK)

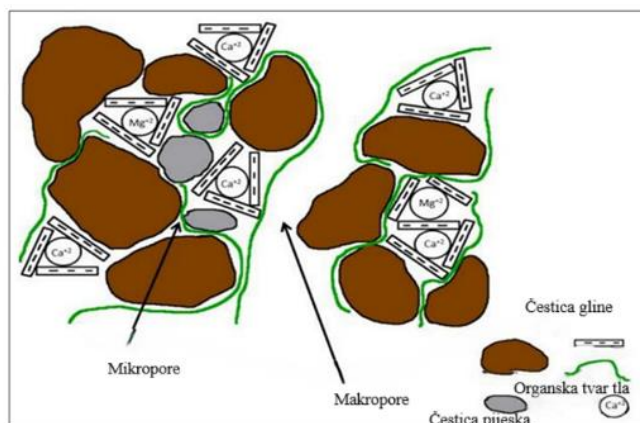
KIK predstavlja količinu negativnog naboja na površini sekundarnih alumosilikata i organske tvari (koloidima tla), odnosno ukupan broj kationa koje je tlo sposobno sorbirati i tako neutralizirati negativne ione. Utvrđivanjem sposobnosti zamjene na sorpcijskom kompleksu, određuje se kapacitet sorpcije odnosno kationski izmjenjivački kapacitet. Ioni iz otopine tla i oni vezani za sorpcijski kompleks neprestano se izmjenjuju u ekvivalentnim količinama u cilju uspostavljanja ravnoteže, tu su prisutni vodikovi H⁺, kiseli ioni (Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺ i dr.) i bazni ioni (Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺). Prednost vezivanja na površinu čestica tla imaju kationi s tanjim hidratacijskim omotačem i većim nabojem. Slabije hidratiziranim ionima je električni naboj slabije neutraliziran te su čvršće vezani na sorpcijski kompleks. Radijus i naboj kationa imaju tendenciju međusobno suprotnog djelovanja, kationi većih formalnih naboja imaju male ionske radijuse i vežu se čvršće za sorpcijski kompleks tla zbog većeg naboja. Supstitucijska sposobnost sorpcijskog kompleksa predstavlja zamjenu i potiskivanje iona (H⁺, K⁺, Na⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, NH₄⁺, Al³⁺ i sl.) vezanih u sekundarnom sloju koloidne čestice s ionima primarno sorbiranog sloja koloidne čestice. U metodi određivanja KIK-a najčešće se koriste ekstraktanti kao što su NaCl i KCl jer oni imaju male učinke na pH otopine tla, dok će amonijev acetat puferiran na pH ≈ 7 promijeniti pH otopine tla na 7. Budući da je većina poljoprivrednih tala u rasponu pH od 5,5 do 7,0 amonijev acetat je razuman odabir standarda u uspoređivanju KIK-a prema tipovima tla. Izmjena kationa u tlu može se odvijati između:

- a. kationa prisutnih u otopini tla i onih koji su već prisutni na površini koloida tla;

- b. kationa koje oslobađa korijenje biljaka i onih prisutnih na površini koloida tla;
- c. kationa prisutnih na površini dvaju glinenih kristala ili dva organska koloida te organskog koloida i koloida gline.

Izmjena kationa ovisi o koncentraciji kationa u tlu, kapacitetu zamjene iona, broju naboja na ionima, sadržaju gline i organske tvari. Negativno nabijene čestice gline i organske tvari zadržavaju na sebi one pozitivnog naboja te se zato KIK promatra kao ukupan broj kationa koje tlo može sorbirati ili kao ukupni broj negativnih naboja u jedinici mase tla neutraliziranih izmjenjivim kationima, reakcija je brza i reverzibilna. Dakle izmjena iona se dešava do uspostave ravnoteže, dvovalentni kationi su učinkovitiji od monovalentnih (zbog većeg naboja), dok je vodik iznimka jer ga koloidi najčvršće drže. Također je vrlo bitan ionski polumjer, veći polumjer imati će atomi iste valencije, ali manje atomske mase u hidratiziranom stanju (isti električni naboj je raspoređen na manju površinu, veća gustoća naboja). Unos kationa (atmosferskim utjecajem) važnih za život biljaka je zadovoljavajući u većini nepoljoprivrednih ekosustava, međutim nedostaci su vidljivi na pjeskovitim, starim, trošnim i organskim tlima. Alkalna tla sadrže istaložene soli CaCO_3 , dok su u kiselim tlima kationsko izmjenjivačka mjesta zauzeta nenutritivnim vodikovim ili aluminijevim kationima ^[196]. Pet najzastupljenijih kationa u tlu su kalcij, magnezij, kalij, natrij, i u jako kiselim tlima aluminij. Mangan, željezo, bakar i cink obično su prisutni u malim količinama, stoga se samo pet najzastupljenijih kationa uzima za izražavanje KIK-a redoslijedom izmjene: $\text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{NH}_4^+$.

Ekstrahirani ukupni kationi (metoda izmjene kationa na sorpcijskom kompleksu tla s amonijevim kationima iz otopine $\text{CH}_3\text{COONH}_4$) iz tla ne mogu biti dobar pokazatelj njihove raspoloživosti jer dio kationa dopijeva u tlo atmosferskim utjecajem, vremenskim utjecajem na minerale tla te mineralizacijom organske tvari. Sorpcija kationa na aktivnu površinu gline prikazana je na Slici 16.



Slika 16. Koncept sorpcije kationa na aktivnu površinu gline (*prilagođeno prema*: [197])

Organski (humusni koloidi) i mineralni (koloidi gline) koloidi čine sorpcijski kompleks tla na kojemu se odvija sorpcija i zamjena kationa. Koloidni sustav nastoji uspostaviti ravnotežno stanje koagulacijom

(smanjivanjem površine koloidne čestice) ili sorpcijom (smanjivanjem slobodne energije na granici čvrste i tekuće faze). Neutralno tlo ima sorpcijski izmjenjivački kompleks popunjen ionima Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , dok ioni H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} i dr. zauzimaju sorpcijski kompleks kod kiselih tala.

Prema podacima IGBP-DIS („*International Geosphere-Biosphere Program Data and Information System*“) 73 % globalne površine kopna prekriveno je tlima s $\text{pH} > 5,5$. Dokazana je povezanost KIK-a i organskog ugljika pri $\text{pH} > 5,5$ ^[198]. KIK se stoga može promatrati kao varijabla koja odražava površinu minerala u tlu na kojoj se podzemni organski ugljik može stabilizirati metalnim kationima, što olakšava predviđanje budućih promjena u podzemnom rezervoaru ugljika. U poljoprivrednim tlima vrijednosti KIK-a kreću se u granicama od 5 do 200 cmol/kg, a najčešće od 15 do 45 cmol/kg tla, dok su u tlima s više humusa i gline više vrijednosti KIK-a ^[155]. Prema Wangu i sur. postoje pozitivne korelacije između KIK-a tla i sadržaja organskog ugljika u tlu ($R^2 = 0,34$) kao i sadržaju gline u tlu ($R^2 = 0,59$) te je uočena negativna korelacija između KIK-a tla i sadržaja pijeska u tlu ($R^2 = 0,43$) u vapnenačkim tlima sa širokim rasponom CaCO_3 ^[199]. Prema Oorts i sur. frakcije gline i sitnog mulja odgovorne su za 76 do 90 % KIK-a tla pri $\text{pH} = 5,8$. Vrijednosti KIK-a za frakcije gline varirale su između 15 i 20 cmol/kg pri $\text{pH} = 3$ i od 24 do 32 cmol/kg pri $\text{pH} = 7$ ^[200]. Tomašić i sur. proveli su istraživanje na 18 lokacija i 11 dominantnih tipova tala Republike Hrvatske. Vrijednosti KIK-a kretale su se od 2,39 do 33,8 cmol/kg ovisno o tipu tla, pH , sadržaju organske tvari. Najveća vrijednost KIK-a zabilježena je na lokaciji Fužine (33,8 cmol/kg) te najniža vrijednost na lokaciji Veliki Žitnik, Stručec, Molve (2,39 do 7,53 cmol/kg) ^[201]. Uglavnom, KIK u našim je tlima najčešće u rasponu 10 – 25, ali je u laganim pjeskovitim tlima < 10 , ponekad svega 5 cmol/kg, a u teškim glinovitim tlima bude > 45 cmol/kg. Upravo je zbog toga jasan značaj organske gnojidbe za očuvanje plodnosti tla, ali i opasnost od ispiranja sekundarnih minerala gline zbog degradacije plodnosti tala.

1.5. Definicija bioraspoloživosti

Spoznaja da određena frakcija organskog spoja vezana za organsku tvar tla nije raspoloživa organizmima, odnosno da je organizmima dostupna samo ona frakcija organskog spoja koja se nalazi u otopljenom obliku u vodi, promijenilo je stav istraživača o ispravnosti modela ravnotežne raspodjele. Sustav tla i vodene otopine tla vrlo je kompleksan pa se tako i model ravnotežne raspodjele mora promatrati samo pod određenim uvjetima. Stoga je uveden pojam bioraspoloživosti. Rizik za okoliš predstavlja samo ona frakcija organskog spoja koja je bioraspoloživa, a ne ukupna količina. Ovisno o količini primjenjenog pesticida i mjestu primjene, raspodijeli i koncentraciji pesticida u zraku, tlu, površinskoj i podzemnoj vodi, brzini razgradnje te toksičnosti prema prisutnim vrstama ovisiti će i njegov utjecaj na okoliš ^[202]. U procjeni rizika za okoliš važna je i bioremedijacija odnosno biorazgradnja mikrozagađivala. Razgradnja neonikotinoida uz pomoć tla obogaćenog

mikroorganizmima pokazala se učinkovitom i brzom metodom bioremedijacije ^[203]. Bioremedijacija se odvija u dva procesa; kratki period brze razgradnje, i duži period spore razgradnje. Koncentracije mikrozagađivala koje zaostaju u tlima nakon bioremedijacije nastavljaju se smanjivati nakon prestanka aktivne sanacije te se smanjuje toksičnost i pokretljivost mikrozagađivala za ispitivane vrste, a time i rizik povezan s njima ^[204].

Smanjena bioraspoloživost pesticida posljedica je: kemijske oksidacije i ugradnje pesticida u organsku tvar tla, spore difuzije u vrlo malim porama i sorpcije u organsku tvar tla, stvaranja polučvrstog filma oko nevodene faze otopine (otpornost prema transportu tvari), stvaranja kovalentne veze između huminskih tvari i pesticida, netopljivosti pesticida, sorpcije pesticida na čvrste površine i toksičnosti pesticida ^[205]. Organska tvar nije jedino važno svojstvo tla u sorpciji organskih mikrozagađivala, ona se odvija na površini porozne čestice, ali i u unutrašnjosti pora, gdje može doći do zarobljavanja molekula pesticida u nanoporama ili prazninama koje postoje na određenim mjestima u organskoj matrici. Ta mjesta nisu dostupna mikroorganizmima, difuzija je slaba pa će na taj način zarobljeni pesticid biti sporije bioraspoloživ. Prema ovoj hipotezi, u prazninama prisutnim u frakciji organske tvari koja se ponaša poput staklastog ili mikrokristaliničnog polimera može doći do sorpcije organskih mikrozagađivala ^[206].

Bioraspoloživost mikrozagađivala mjera je njezine dostupnosti bioti u okolišu. To je ključni čimbenik koji kontrolira unos mikrozagađivala povezanih s tlom u tijelo organizama koji žive u tlu i prehrambenim usjevima te prijenos tih kemikalija u lancu ishrane. U procjeni rizika od onečišćenja tla i odabiru odgovarajućih tehnologija sanacije za onečišćena mjesta potrebno je detaljno razmatranje. Uspjeh biološki utemeljenih tehnologija remedijacije za onečišćena mjesta ovisi o bioraspoloživim mikrozagađivalima, količini nutrijenata potrebnih za mikrobnu aktivnost te enzimskim reakcijama ^[205]. Čvrstim vezanjem za mineralne i organske čestice tla pesticid može ostati dugo postojan, s druge strane slabe veze omogućuju desorpciju molekula pesticida s aktivnih mjesta u otopinu tla i tako povećavaju bioraspoloživost. Čak i šest godina nakon primjene imidakloprida pronađene su razine ostataka od 19 mg/kg u cvjetovima grma rododendrona, što potvrđuje njihovu postojanost u tlu, vodenim sedimentima i vodi ^[207]. Definicija bioraspoloživosti može se razmatrati s ekotoksikološkog gledišta kao stvarna bioraspoloživost, ili s gledišta bioremedijacije kao potencijalna ili biorazgradna bioraspoloživost. U predviđanju bioraspoloživosti veliku važnost imaju vezani ostaci mikrozagađivala koji se ne mogu ekstrahirati otapalima te oni ostaju u biljkama i tlu ^[208–210]. Stoga se u literaturi može pronaći više definicija pojma bioraspoloživosti:

1. Bioraspoloživost je određena raspoloživošću molekule mikrozagađivala za asimilaciju i moguću toksičnost ^[206].
2. Bioraspoloživost molekule mikrozagađivala je određena odnosom brzine prijenosa mase i unutrašnje aktivnosti stanica mikroorganizama. Smanjena bioraspoloživost mikrozagađivala u tlu uzrokovana je sporim prijenosom mase do mikroorganizama ^[211].

3. Bioraspoloživost označava raspoloživost prolaska kroz staničnu membranu i prodor u stanicu ^[206].
4. Bioraspoloživost predstavlja složeni interaktivni utjecaj mnogobrojnih fizikalno-kemijskih faktora na brzinu i doseg bioremedijacije ^[205].
5. Bioraspoloživa frakcija organskog mikrozagađivala je ona koja se može desorbirati ili razgraditi za određeno vrijeme ^[212].
6. Bioraspoloživost opisuje ovisnost bioremedijacije tala zagađenih molekulama mikrozagađivala o brzini i stupnju desorpcije s krutog matriksa ^[213].

Ove različite definicije bioraspoloživosti rezultat su brojnih fizikalno-kemijskih čimbenika i odnosa u sustavu tlo/voda kao i uvjeta sredine npr. udjelu organskog ugljika u tlu, osobinama organske tvari, teksturi tla, pH i temperaturi, vlazi, načinu primjene, poljoprivrednim praksama, mikrobiološkoj aktivnosti tla.

1.6. Sorpcija/desorpcija organskih mikrozagađivala u sustavu tlo/voda

Pojam adsorpcije uveo je Kayser davne 1881. godine. Adsorpcija opisuje koncentraciju nekog organskog mikrozagađivala (sorbata) na dvodimenzionalnoj površini krute faze (sorbensa), a apsorpcija obično opisuje kretanje neke tvari u unutrašnjost trodimenzionalne matrice, a ne samo na površinu. Najvažniji procesi kontrole sudbine i raspodjele neonikotinoida u sustavu tlo/voda su ad/apsorpcija i desorpcija ^[214,215]. Ovi procesi izravno utječu na ponašanje insekticida, njegovu stabilnost, pokretljivost i bioraspoloživost te određuju količinu koja će doći do ciljnog organizma, ispariti ili se razgraditi. Mehanizmi sorpcije organskih mikrozagađivala u vodenim medijima prikazani su na Slici 17. Zbog složenosti određivanja granice između vodeno-čvrste faze međuslojeva interakcije koristi se općenitiji pojam sorpcija ^[216].

Sorpcija se odvija u više faza ^[217–220]:

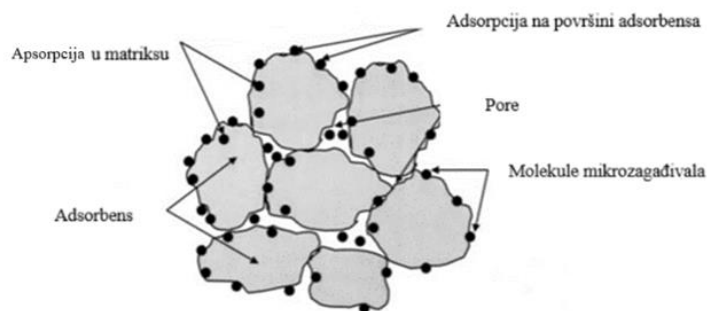
- a) transport sorbata iz otopine ili pare do blizine vanjske površine sorbensa;
- b) transport kroz granični sloj na vanjsku površinu sorbensa (difuzija kroz film ili vanjska difuzija);
- c) transport u unutrašnjost čestice sorbensa (unutar-čestična difuzija ili unutrašnja difuzija);
- d) difuzija u otopinu u porama (porna difuzija) i/ili difuzija u sorbiranom obliku uz unutrašnju površinu (površinska difuzija);
- e) stvaranje veze između sorbata i sorbensa na mjestu sorpcije (fizisorpcija ili kemisorpcija).

Desorpcija je obrnuto proporcionalna sorpciji, u slučaju jake sorpcije, desorpcija je slaba ^[221]. Sorpcija se dešava kada je privlačna energija tvari s krutih površina veća od kohezivne energije sorbata ^[222]. Većina čvrstih površina na kojima se odvija sorpcija je heterogeno, pa su tako i energije sorpcije promjenljive, smanjuju se povećanjem sorpcije i nestaju kada koncentracija otopljene tvari dostigne zasićenje.

Strukturno identične molekule ponašaju se vrlo različito ovisno o tome jesu li ^[223]:

- a) u plinovitoj fazi;
- b) okružene molekulama vode i ionima;
- c) prijanjaju uz površinu krutih tvari; ili
- d) su „zaglavljene“ unutar čvrste matrice.

Većinu sorbenta u tlu čine slojevi glinenih silikata, hidratizirani metalni oksidi i organska tvar ^[221]. Učinkovitost procesa sorpcije bez obzira na vrstu tekućine, ciljnu molekulu koja se sorbira ili vrstu sorbenta prvenstveno je uvjetovana potencijalom sorbenta da selektivno sorbira specifične ciljne molekule iz otopine ^[224]. Slojevi glinenih silikata u mnogim tlima predstavljaju najveći izvor negativnog naboja. Metalni oksidi imaju različite naboje jer njihove površine postaju hidroksilirane u vodenoj otopini ^[225], i poprimaju anionske, neutralne ili kationske forme na temelju stupnja protonacije ($\equiv M-O^-$, $\equiv MOH$ ili $\equiv MOH^{2+}$), gdje $\equiv M$ predstavlja metal vezan na rubu kristalne strukture koji se mijenja ovisno o pH otopine. Organska tvar tla sadrži mnogo reaktivnih mjesta od anionskih hidroksila ($R-OH$) i karboksilnih skupina ($R-COOH$) do kationskih sulfhidrilnih ($R-SH$) i amino skupina ($R-NH_2$), kao i aromatskih ($-Ar-$) i alifatskih ($[-CH_2-]_n$) skupina ^[226]. Kada je sadržaj organskog ugljika u tlu $> 0,2\%$ sorpcija organskih spojeva i njihov transport biti će pod utjecajem udjela i osobina organske tvari ^[227], dok će mineralna frakcija imati značajnu ulogu kada je sadržaj organskog ugljika u tlu $< 0,1\%$ ^[228]. Izraženu sorpcijsku sposobnost mogu imati i tla s niskim udjelom organske tvari gdje se sorpcija odvija na aktivnim sorpcijskim centrima glinenih minerala ^[229,230]. Ispitivanja su pokazala da će glineni minerali biti dominantni u sorpciji kada je njihov udio barem 25 puta veći od udjela organske tvari u tlu ^[231]. Mehanizmi interakcija pesticida i tla su London – van der Waals-ove, hidrofobne, vodikove, kovalentne veze, prijenos naboja, izmjena liganda, sekvstracija ^[120,208].



Slika 17. Mehanizmi adsorpcije i absorpcije organskih onečišćujućih tvari u vodenim medijima (prilagođeno prema: [123])

Ovisno o silama koje djeluju između sorbata i sorbensa sorpcija može biti ^[217,232]:

1. **mehanička sorpcija** gdje tlo svojim porama zadržava koloidne i suspendirane čestice;
2. **fizikalna sorpcija ili fizisorpcija** se pojavljuje zbog međudjelovanja sorbata i sorbensa kao reverzibilan proces uslijed površinske napetosti čestica tla, London van der Waalsov-ih interakcija gdje se javlja glatka raspodjela elektrona kroz cijelu strukturu molekule, razvijaju se kratkotrajna područja bogata i siromašna elektronima što implicira kontinuiranu prisutnost kratkotrajnih dipola u strukturi. Posljedično postoji međumolekularna privlačnost između ove molekularne regije, a u sljedećem trenutku ove privlačne interakcije se mijenjaju drugdje u molekuli ^[223,233];
3. **kemijska sorpcija** ili kemisorpcija nastaje uslijed kemijske reakcije između sorbata i sorbensa, a molekule sorbata se vežu na određenim sorpcijskim mjestima;
4. **fizikalno-kemijska sorpcija** (ioni stupaju dijelom u kemijske reakcije);
5. **biološka sorpcija** predstavlja apsorpciju raznih tvari iz otopine tla biljkama te akumulaciju biogenih elemenata.

Fizisorpcija uključuje slabe međumolekularne privlačne sile između atoma i molekule, uključujući London van der Waals-ovu, vodikovu vezu i prijenos naboja, nije ograničena na stvaranje monomolekularnog sloja na površini, molekule se mogu sorbirati na stvoreni sloj te translacijski gibati po njemu. London van der Waalsove međumolekulske interakcije su slabe, energija entalpije se može pratiti mjerenjem porasta temperature, ova energija nije dovoljna da se prekinu veze u molekuli te ona zadržava svoj identitet. London van der Waalsove interakcije obuhvaćaju: Londonove dispergirajuće sile, dipol-dipol interakcije, inducirani dipol-inducirani dipol, dipol-inducirani dipol interakcije. Navedene sile ne uključuju orbitalno preklapanje te iznose svega nekoliko kJ/mol ^[217]. Vodikove veze uključuju interakcije između kiselina i baza, kao kombinacija dipol-dipol sile i malog stupnja orbitalnog preklapanja i kreću se od 10 do 25 kJ/mol ^[234]. Također, vodikova veza je osnovni mehanizam u sorpciji

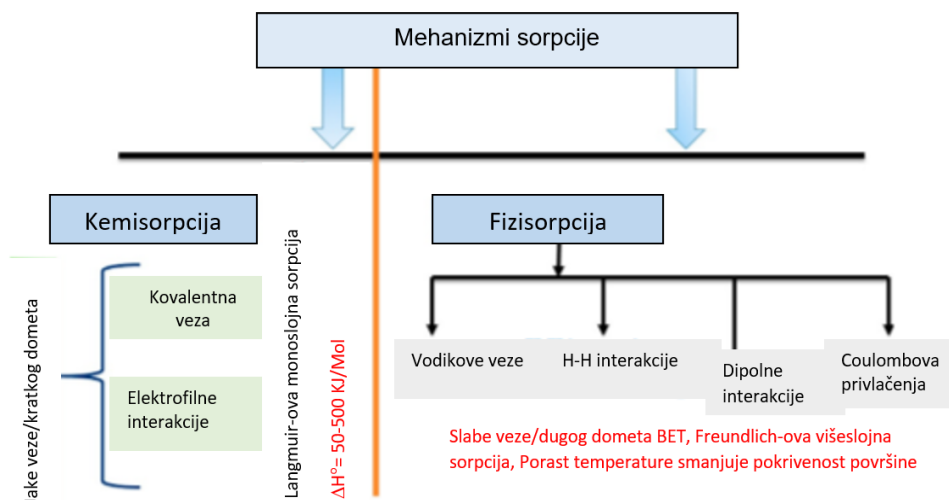
polarnih neionskih molekula na mineralima gline i ima značajan utjecaj u sorpciji organskih tvari na površinu tla ^[235]. Karbonilne i amidne grupe organskih mikrozagađivala vežu se vodikovom vezom za aromatične karboksilne i hidroksilne grupe huminskih kiselina ^[236]. Interakcije prijenosa naboja često se nazivaju donorsko-akceptorske interakcije i mogu se dogoditi kada akceptor siromašan elektronima naiđe na donora bogatog elektronima te se stvara kompleks u kojem jedna rezonantna struktura predstavlja prijenos elektrona, najčešće tipa $n-\pi$ i $\pi-\pi$ gdje n predstavlja slobodan elektronski par, a π predstavlja aromatski prsten ^[237]. Fizisorpcija je izraženija na nižim temperaturama, odnosno količina sorbirane tvari brzo opada s porastom temperature i ovisi uglavnom o svojstvima sorbata, a manje o svojstvima sorbensa. Brzine fizičke sorpcije su velike, a ravnoteža između površine i sorbiranih molekula brzo se postiže.

Kemisorpcija predstavlja vezanje molekula ili atoma za površinu sorbensa tvoreći kemijsku kovalentnu, ionsku, koordinativno-kovalentnu ili vodikovu vezu na sorpcijskim mjestima, uključen je prijenos elektrona između sorbata i sorbensa. Entalpija kemisorpcije (300 – 400 kJ) je mnogo veća od entalpije fizisorpcije (20 kJ), udaljenost između površine i najbližeg atoma je kraća, kemisorbirana molekula se ne može razdvojiti zbog nezadovoljavajućih valencija površine atoma i molekularnih fragmenata na površini sorbensa. Kemisorpcija organskih tvari u tlu uključuje značajno atomsko ili molekularno orbitalno preklapanje odnosno stvaranje kovalentne ili koordinacijske veze. Osim u posebnim slučajevima, kemisorpcija mora biti egzotermna reakcija. Razlika između kemijske reakcije i kemisorpcije je u činjenici da se kod kemisorpcije nastali produkt ne može izdvojiti odnosno razdvojiti od površine, veze nastale kemisorpcijom su slabije od veza nastalih u kemijskoj reakciji. Desorpcija se nakon kemisorpcije teško odvija, može se reći da je kemisorpcija nepovratan proces. Svojstva fizikalne i kemijske sorpcije prikazana su u Tablici 7.

Tablica 7. Svojstva fizikalne i kemijske sorpcije

Svojstva	Fizikalna sorpcija	Kemijska sorpcija
Veze	slabe Van der Waalove veze	jake kemijske veze, orbitalno preklapanje i prijenos naboja
Entalpija	20 – 40 kJ/mol	80 – 240 kJ/mol
Zasićenost	više slojeva	jedan sloj
Vrsta reakcije	povratna	nepovratna
Utjecaj temperature	raste smanjenjem temp.	raste povećanjem temperature
Utjecaj tlaka	raste smanjenjem tlaka	smanjuje se smanjenjem tlaka
Aktivacija energije	nije potrebno mala ($E_A = 10 - 40$ kJ/mol)	potrebna je aktivacija energije ($E_A = 100 - 500$ kJ/mol)
Specifična površina	ne	da
sorbat	svi plinovi	samo određeni plinovi
sorbens	sve krutine	samo određene krutine

Glavne pokretačke sile međumolekularnih interakcija su interakcije s vodikovim vezama, π - π interakcije, i dipol-dipol interakcije ^[238,239]. Kada je energija veza veća od 50 kJ/mol proces se naziva kemisorpcija i odgovara monoslojnoj sorpciji te se opisuje Langmuirovom izotermom ^[232,240] (Slika 18.).



Slika 18. Mehanizmi sorpcije (prilagođeno prema: [240])

Za velike složene spojeve često nije očito je li taj spoj polaran ili nepolaran, takav spoj može imati funkcionalne skupine koje sudjeluju u lokalno jako polarnim reakcijama, međutim zbog veličine molekule dominiraju van der Waalsove interakcije. Frakcija neke molekule koja ostaje nenaelektrizirana može „pobjeći“ u prirodnu organsku tvar prisutnu u sustavu te istisnuti molekule vode iz područja blizu mineralne površine do određene mjere i tamo se zadržavati Londonovim disperzivnim i polarnim interakcijama ^[223]. Hidrofobne interakcije su nespecifične interakcije vođene entropijom, javljaju se zbog sklonosti nepolarnih skupina da stvaraju agregate u vodi kako bi se smanjio njihov kontakt s molekulama vode. Nepolarni pesticidi sorbiraju se na hidrofobne regije organske tvari tla ^[241], u ovom slučaju molekule vode prisutne u sustavu neće se natjecati s nepolarnim pesticidima za sorpcijska mjesta ^[242]. Budući da nisu potaknute intermolekularnim silama sa sorbensima neprikladno je koristiti izraz „veza“ za hidrofobne interakcije. U slučaju kada je hidrofobna interakcija dominantan mehanizam, sorpcija nepolarnih mikrozagađivala je proporcionalna vrijednosti koeficijenta raspodjele oktanol/voda K_{OW} . Primjena K_{OW} kao zamjene za K_{OC} u procjeni sorpcije organskih spojeva pretpostavlja da je raspodjela u organskoj tvari tla dominantan proces sorpcije i da je oktanol dobar surogat za organsku tvar tla, što vrijedi samo za neutralne organske spojeve ^[243]. Porastom koeficijenta raspodjele K_{OW} , a smanjenjem stupnja razgradnje pesticida dolazi do bioakumulacije i biomagnifikacije koja predstavlja povećanje koncentracije štetnih tvari bioakumuliranih u članovima hranidbenog lanca, proporcionalno

s razinom hranidbenog lanca. Kada dijelovi nepolarnog spoja dođu u kontakt s nepolarnim sorbensom, oni više nisu izloženi vodi i time se smanjuje ukupna nepolarna/polarna površina međufaza. Smanjenje u ovom međufaznom području dodatno je pojačano ako se sorbat veže na nepolarno (hidrofobno) područje organske tvari tla^[244,245]. Van der Waalsove sile proizlaze iz rezonirajućih fluktuacija polariteta unutar nepolarnih dijelova sorbenta i sorbata i one mogu poboljšati interakcije sorbat–sorbens^[246]. Dakle, sorpcija nepolarnih spojeva dobro korelira sa sadržajem organske tvari tla. Na sorpciju nepolarnih spojeva s polarnim funkcionalnim skupinama (naročito onih koji sadrže atome kisika ili dušika) sorbenta snažno utječe vodikova veza. Prema dualnom modelu za sorpciju organskih mikrozagađivala na organskoj tvari tla, sorpcija se odvija kroz dva mehanizma sorpcije: **raspodjele** (linearan proces, neovisan o koncentraciji) i **sorpcije** (nelinearan proces ovisan o koncentraciji)^[246].

Za objašnjenje fenomena sorpcije potrebne su informacije^[120]:

- a) o odnosima u ravnoteži između sorbirane količine tvari i koncentraciji u otopini (krivulje sorpcije i desorpcije);
- b) o energijama koje karakteriziraju ravnotežu između čvrste površine i tekuće faze;
- c) o brzini na kojoj se postiže ravnoteža.

Ponašanje pesticida u tlu određeno je s nekoliko različitih i često istodobnih pojava uključujući kemijsku, biološku i fotokemijsku razgradnju, isparavanje i ispiranje, transport i akumulaciju na koje utječu brojni fizikalni, fizikalno-kemijski, biokemijski, pedološki i klimatski čimbenici kao i poljoprivredne prakse (Slika 1.). U dodiru s okolišem pesticidi mogu:

- a) biti sorbirani različitim komponentama tla;
- b) transformirati se u druge spojeve, ponekad opasnije od materinskih molekula;
- c) ispirati se iz tla i zagađivati površinske ili otpadne vode.

Ovisno o kemijskom karakteru, acido-baznoj prirodi, molekularnoj veličini, isparljivosti, topljivosti u vodi i polarizabilnosti, obliku i konfiguraciji molekule sorbata kao i sastavu (mineralni, huminski, organski) i fizičkim svojstvima sorbenta (pH, KIK, granulometrija itd.) ovisi mehanizam i intenzitet sorpcije.

Sudbina, raspodjela i postojanost pesticida u tlima ovisi o različitim parametrima: organskom ugljiku u tlu, teksturi tla, pH i temperaturi, načinu primjene, poljoprivrednoj praksi, mikrobiološkoj aktivnosti tla i svojstvima pesticida, ispiranju, poroznosti, načinu i učestalosti primjene, kemijskoj strukturi onečišćivača i kompleksiranju s drugim sastojcima^[22,26,51,85,137,213,215,217,246–255], zatim procesima koji uzrokuju gubitke gdje molekula zadržava svoj prvotni oblik (sorpcija, ispiranje, isparavanje)^[255] i razgradnji gdje se matična molekula razgrađuje fotokemijski, kemijski ili mikrobiološki^[25,53,215] (Slika 19.) Akumulacija neonikotinoida mnogo je veća u starijim voćnjacima gdje je povećana količina

organskog ugljika i gdje se neonikotinoidi primjenjuju dugi niz godina ^[250], također pokazalo se da se sorpcija nekih pesticida povećava sa starenjem ostataka tla ^[208,246,256], naime „ostarjela“ tla imaju slabiju desorpciju kao i razgradnju pesticida što predstavlja i slabiju bioraspoloživost u tlu ^[221,257].

Neonikotinoidi nisu lako biorazgradivi djelovanjem mikroba u tlu ^[25,53] i mogu postojati u tlu mjesecima do godinama ^[258]. To se odražava u njihovoj visokoj vrijednosti DT_{50} i njihovoj akumulaciji u tlu nakon ponovljene primjene ^[26,259]. Najbrže se razgrađuje acetamiprid s vrijednošću DT_{50} od 5,5 – 17,4 dana. Tiakloprid pokazuje srednju postojanost u tlu, s vrijednostima DT_{50} od 14,4 do 130 dana. U pokusima do 420 dana imidakloprid, acetamiprid i tiakloprid podvrgnuti su hidrolizi, ali samo pri pH 9, dok su u uvjetima kiselog ili neutralnog pH insekticidi bili hidrolitički stabilni. Imidakloprid se brzo podvrgava fotolitičkoj razgradnji (DT_{50} od 0,2 dana pri pH = 7), dok su acetamiprid i tiakloprid stabilni na sunčevoj svjetlosti. Li i sur. ^[260] ispitivali su razgradnju neonikotinoida u tlu, svi su slijedili kinetiku prvoga reda s vrijednostima DT_{50} u rasponu od 33 do 305 dana. Redoslijed insekticida s opadajućom brzinom razgradnje bio je slijedeći: klotianidin > tiametoksam > imidakloprid > acetamiprid > dinotefuran > tiakloprid > nitenpiram. Sadržaj vlage, gline, KIK-a pozitivno su utjecali na brzinu razgradnje. Ocjenom prema modelu koji povezuje pokretljivost i postojanost pesticida tzv. GUS model (engl. „*Groundwater Ubiquity Score*“) potvrđeno je da svi neonikotinoidi imaju potencijal ispiranja u podzemne vode osim tiakloprida.

Netopljive i topljive komponente organske tvari tla, njihov sadržaj i priroda su najvažniji u sorpciji hidrofobnih organskih mikrozagađivala. Kiselost odnosno pH tla nema veliki utjecaj na sorpciju pesticida koji teže disociraju, međutim sorpcija pesticida koji pokazuju kiselu ili bazična svojstva ovisi o kombinaciji ioniziranog i neioniziranog dijela molekule. Preraspodjeljivanje električnog naboja sorpcijskih dijelova tla koja sudjeluju u sorpciji ovisi o pH vrijednosti tla ^[261]. Kationske frakcije koje potječu od baznih pesticida, snažno se sorbiraju te ulaze u reakcije ionske izmjene s organskom tvari tla. Anionske frakcije koje potječu od kiselih pesticida (vežu se lako s vodikom, karboksilna ili fenolna grupa lako se ionizira) imaju niske vrijednosti koeficijenta raspodjele K_d i slabu sorpciju zbog odbijanja od strane negativno naelektriziranih sorpcijskih centara tla ^[247]. Neionski pesticidi se ne ioniziraju značajno u vodenom ili sustavu tla, sorbiraju se pretežno na lipidne frakcije organske tvari.



Slika 19. Čimbenici koji utječu na sudbinu pesticida u tlu (*prilagođeno prema*: [262])

Provedene studije o sorpciji, desorpciji i ispiranju neonikotinoida u tlima UK ^[137], Španjolske ^[263], Austrije ^[235], Hrvatske ^[251,264] ukazuju na direktnu ovisnost procesa o količini primijenjenog insekticida i o njegovim fizikalno-kemijskim svojstvima, međutim ključni čimbenici koji upravljaju ovim procesima su sadržaj organskog ugljika (OC), karakteristike tla, uključujući teksturu, kapacitet kationske izmjene (KIK), pH i temperaturu. Interesantna je činjenica da prisutnost otopljenog OC u tlu pokazuje težnju natjecanja s neonikotinoidima na vezna mjesta OC u tlu ^[265] čime se povećava njihova pokretnost i postojanost u okolišu. Međutim, neke studije ukazuju da sorpcija neonikotinoida, prvenstveno imidakloprida, na poljoprivrednim tlima s niskim sadržajem organskih tvari ne pokazuje povezanost sorbiranog udjela insekticida i OC u tlu ^[266].

1.6.1. Važnost ispitivanja sorpcije

Raspodjelom neonikotinoida između čvrste i tekuće faze tla, procesi sorpcije/desorpcije odlučujući su čimbenik u određivanju sudbine pesticida u tlu, kontrolirajući njihovu dostupnost za druge procese: sorpciju od strane biljaka, pokretnost ili razgradnju ^[11,25,26]. S druge strane, na te procese utječu fizikalna i kemijska svojstva pesticida i tla ^[137,251,252,263]. Do danas još uvijek postoji vrlo malo podataka o sorpciji i desorpciji neonikotinoida u odnosu na druge insekticide, pogotovo je ograničen broj studija desorpcije i praktički nema podataka za tla s područja Republike Hrvatske, pogotovo za područje Slavonije gdje se neonikotinoidi često koriste kao efikasno sredstvo u zaštiti nasada šećerne repe. Kako je prethodno navedeno na sorpcijsko i desorpcijsko ponašanje neonikotinoida u tlu najjači utjecaj imaju prisutnost OC u tlu, gline i kiselost tla. Slavonska tla ubrajaju se u slabo humozna tla (1 – 3 % humusa), umjereno su kisela (pH 5 – 5,9) i prosječno se ubrajaju u glinaste ilovače (25 – 36 % gline). Niski udio OC, ali i kiselost tala uslijed preintenzivne gnojidbe te neadekvatne obrade tla ukazuju na zabrinutost zbog mogućeg lakšeg ispiranja neonikotinoida s površine tla i dospjeća do podzemnih vodonosnika koji

se koriste kao vode za piće. Stoga se nametnula potreba da se ponašanje neonikotinoidnih insekticida u ovim tlima detaljno okarakterizira. Ovim istraživanjem detaljnije se ispitalo sorpcijsko i desorpcijsko ponašanje često korištenih neonikotinoida: acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida na tlima dvije županije, Požeško-slavonske i Sisačko-moslavačke u laboratorijskim uvjetima, što će pretpostavljamo, dodatno olakšati donošenje budućih strategija sanacije i pomoći u tumačenju mogućih uzroka kontaminacije usjeva i ekosustava tla čak i u slučajevima zabrane uporabe neonikotinoida.

Sorpcijski i desorpcijski procesi ovisni su i o tijeku vremena, pri čemu kapacitet procesa predstavlja razliku između sorbirane i desorbirane količine insekticida kada je sustav u ravnoteži i sorbirane i desorbirane količine u bilo kojem trenutku prije postizanja ravnoteže. Zbog toga je vrlo važno poznavanje kinetičkog procesa, pri čemu se kinetičkim podacima usklađivanjem s matematičkim modelima dobivaju informacije o vremenu potrebnom za postizanje ravnoteže, brzini i tijeku reakcija sorpcije i desorpcije, kao i o mehanizmima uključenim u procese. Nadalje, kinetički modeli koriste se za procjenu parametara sorpcije/desorpcije koji se mogu koristiti u procesno orijentiranim modelima za predviđanje unosa insekticida u usjeve, njihovo ispiranje, transport i otjecanje u sustavu tla, kao i za kontrolu korova ili štetnika. Na taj način moguće je procijeniti potencijalni rizik onečišćenja podzemnih voda kao resursa pitke vode.

Općenito, zbog relativno visoke topljivosti u vodi i niskog afiniteta prema mineralima tla, neki neonikotinoidi pokazuju visok potencijal ispiranja i izraženu migraciju kroz pore profila tla ^[137,251,252] dok se drugi čine manje skloni ispiranju ^[235]. Međutim, jasno je da za sve njih sorpcija, desorpcija i ispiranje u tlima ovise o fizikalno-kemijskim svojstvima tla ^[235,251,252,263].

Pročišćavanje voda prirodnim filtriranjem ovisi o topljivosti organskog mikrozagađivala kao i njegovom kapacitetu sorpcije. Mješavine prirodnih materijala kao što su: kamen plavac, vermikulit, sintetska vuna i „super“ sorbirajući polimeri koji dobro zadržavaju vodu ispitivani su u svrhu prirodnog pročišćavanja voda od pesticida pri čemu je dobiveno jako zadržavanje hidrofobnih i hidrofilnih pesticida ^[267]. Dodavanjem „super“ sorbirajućih polimera povećan je kapacitet zadržavanja vode što može potaknuti mikrobnu razgradnju. Ugradnjom takvih filtarskih sustava na močvarna područja ili mjesta otjecanja poljoprivrednih voda smanjio bi se rizik za okoliš. Općenito, sorpcija je važna za uklanjanje različitih mikrozagađivala iz otpadnih voda u okolišu ^[268,269].

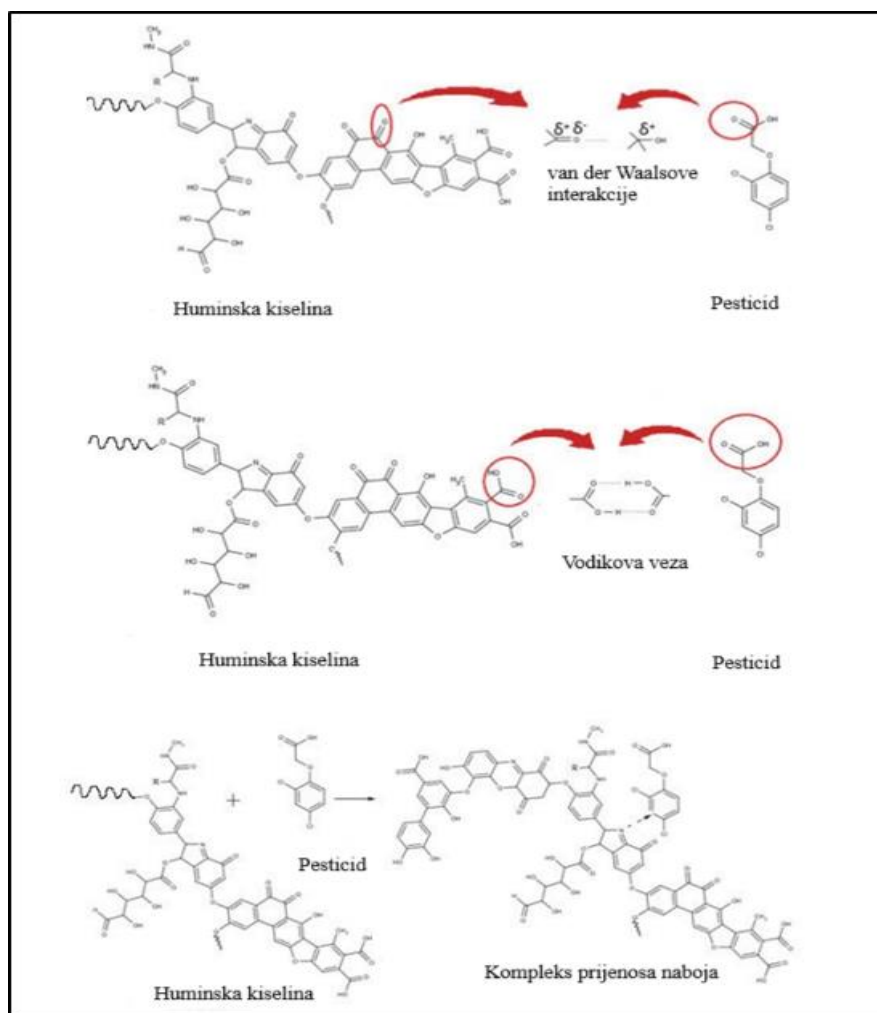
1.7. Fizikalno-kemijske interakcije huminskih kiselina s organskim mikrozagađivalima

Visoko reaktivna i kemijski raznolika priroda hidrofilnih i hidrofobnih fragmenata humusnih tvari daje im sposobnost otpuštanja i vezivanja polarnih i nepolarnih spojeva, putem London-van der Waals-ovih veza, hidrofobnog vezivanja, vodikovih veza, prijenosom naboja, ionskom izmjenom,

kovalentnih veza (Slika 20.). Interakcija huminskih kiselina s hidroforbnim organskim tvarima uglavnom su posljedica π - π interakcija, hidroforbnog učinka i vodikovih veza [270].

Pretraživanjem literaturnih podataka o sorpciji pesticida mogu se donijeti sljedeći zaključci:

- stvaranje kemijskih interakcija huminskih kiselina i pesticida veće je u vlažnim tlima, dok u suhim tlima prevladava hidroforbna interakcija;
- huminske kiseline pokazuju veći afinitet prema električno nabijenim nego prema neutralnim pesticidima;
- polarni i semipolarni pesticidi sorbiraju se na huminske kiseline stvaranjem ionskih, vodikovih veza i interakcijama putem prijenosa naboja;
- sorpcija hidroforbnih pesticida odvija se raspodjelom između otopine i organske tvari tla;
- kompleksi metala i pesticida su netopljivi i kumulativni u okolišu (Slika 20.)



Slika 20. Interakcije huminskih kiselina s pesticidima (prilagođeno prema [271])

Pri maloj ionskoj jakosti i odgovarajućem pH polarne grupe huminske kiseline su disocirane te se stvara „otvorena“ struktura zbog odbojnih elektrostatskih interakcija, ili ako su dvovalentni kationi vezani za funkcionalne grupe dolazi do formiranja mostova između polarnih grupa i „uvijanja“ makromolekula te formiranja hidrofobnih šupljina, tada sorpcija organskih spojeva na huminskim tvarima postaje izraženija [272,273]. Njihov amfifilni karakter te svojstvo stvaranja intramolekularnih agregata ili pseudomicela u neutralnim do kiselim uvjetima iskorišteno je za sanaciju onečišćenja okoliša i za povećanje topljivosti hidrofobnih lijekova u vodi [274]. Amfifilne molekule huminske kiseline "agregiraju" intra- i intermolekularno. Prvo je omogućeno duljinom lanca i fleksibilnošću humusnih polimera, koji im omogućuju savijanje i smotavanje na način koji usmjerava hidrofilne (npr. karboksi i hidroksi) skupine prema van i zadržava više hidrofobnih (npr. ugljikovodičnih) dijelova izoliranih u središtu. Ovaj proces, koji bi se u principu mogao dogoditi s jednim polimernim lancem, stvara entitet koji je operativno sličan konvencionalnoj miceli, iako je strukturno više ograničen. Poput micela, ima hidrofobnu unutrašnjost i više hidrofilnu površinu, što mu daje izrazitu moć topljivosti za nepolarne otopljene tvari. Kako bi se ukazale i sličnosti i razlike s normalnim micelama surfaktanta, ove strukture huminskih kiselina nazvane su pseudomicelama [275].

1.8. Modeli za opisivanje i kvantificiranje sorpcije/desorpcije pesticida na tlu

1.8.1. Model ravnotežne raspodjele

Poznavanje raspodjele organskih mikrozagađivala između krute i vodene faze tla neophodno je za interpretaciju sorpcijsko/desorpcijskih procesa. Provedena su mnoga istraživanja u određivanju odnosa između koeficijenata raspodjele oktanol/voda (K_{OW}) koji se u kemiji koristi kao mjera hidrofobnosti organske tvari te koeficijenata raspodjele tlo/voda normaliziranog na udio organskog ugljika (K_{OC}) i nakupljanja organskih mikrozagađivala u masnim tkivima živih organizama. Topljivost pesticida u vodi obrnuto je proporcionalna njegovoj sorpciji u tlu, visoka topljivost u vodi i nizak koeficijent $\log K_{OW}$ preduvjet su slabe sorpcije na čestice tla [137,276].

Lambert je značajno pridonio sistematizaciji i procjeni sorpcije u prirodnim sustavima [277]. Ukazao je da je sorpcija neutralnog organskog pesticida u dobroj korelaciji s organskom tvari u tlu. Njegov pristup ispravlja sorptivne razlike u različitim tipovima tla definiranjem „djelotvorne organske tvari“ koja je izvedena za određeno tlo i normalizacijom sorpcije za poznatu tvar s referentnim sustavom tla. Nadalje Lambert je sugerirao da je uloga organske tvari slična onoj u organskom otapalu i da je raspodjela neutralnog organskog spoja između organskog tla i vode u dobroj korelaciji sa svojom raspodjelom između vode i nemješljivog organskog otapala. Razumna procjena sorpcijskog ponašanja hidrofobnih mikrozagađivala može se napraviti iz poznavanja veličine čestica i sadržaja organskog ugljika u

sedimentu te koeficijentata raspodjele oktanol/voda ^[231]. Varijacije u organskoj tvari tla snažno utječu na sorpcijski kapacitet, čak do tri reda veličine ^[278].

Porastom koeficijenta raspodjele K_{OW} , a smanjenjem stupnja razgradnje pesticida dolazi do bioakumulacije i biomagnifikacije, odnosno nakupljanja pesticida u živim organizmima i povećanja koncentracije pesticida bioakumuliranih u članovima hranidbenog lanca proporcionalno s razinom hranidbenog lanca ^[279]. Bioakumulacija pesticida u prehrambenom lancu životinja i čovjeka najvećim dijelom dešava se putem biljaka ^[280]. Osim fizikalno-kemijskih osobina tla za sorpciju pesticida važne su fizikalno-kemijske osobine pesticida, naročito topljivost u vodi, K_{OW} i stupanj disocijacije ^[243]. Većina pesticida je slabo polarna ili nepolarna pa se prema toj činjenici prihvaća hipoteza da se organska materija tla može promatrati kao nepolarna i glavna površina na kojoj se odvija sorpcija pesticida. Sorpcijski koeficijenti K_{OC} i K_{OM} koriste se kod postavljanja modela i procjeni rizika za spiranje/ispiranje pesticida s/iz tla ^[247]. Spiranje se odnosi na vodoravno premještanje molekula pesticida po površini tla, a ispiranje se odnosi na okomito premještanje molekula pesticida kroz profil tla. Međutim velike varijacije u vrijednostima K_{OC} su uobičajene u znanstvenoj literaturi te ih se ne može promatrati kao konstante za određeno mikrozagađivalo ^[281,282]. Više vrijednosti K_{OC} su pri niskim ravnotežnim koncentracijama sorbata, a s porastom ravnotežne koncentracije sorbata vrijednosti K_{OC} opadaju, da bi pri vrijednostima blizu topljivosti spoja u vodi dostigle K_{OC} vrijednost koja se dobije iz ravnotežnog modela. Prema tome, model ravnotežne raspodjele podcjenjuje K_{OC} vrijednosti u području niskih koncentracija ^[124]. Laboratorijske studije mogu dati različite procjene koeficijenta raspodjele u usporedbi sa studijama provedenim u terenskim uvjetima, također može postojati značajna prostorna varijabilnost u sposobnosti razgradnje tla unutar jednog terena ^[283], ipak standardne šaržne sorpcijske procedure su još uvijek korisne za početnu procjenu sorpcijskog ponašanja i u nekim slučajevima daju usporedive vrijednosti s terenskim studijama ^[247].

Razvijeno je nekoliko modela za opisivanje i kvantificiranje sorpcije pesticida na tlu. Najjednostavniji linearni model ravnotežne raspodjele prikazan je izrazom:

$$q_{eq}^{sor/des} = K_d^{sor/des} \gamma_e \quad (1)$$

U izrazu (1) $q_{eq}^{sor/des}$ je sorbirana količina pesticida (mg/kg), γ_e je ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L) i $K_d^{sor/des}$ je distribucijski koeficijent ili koeficijent raspodjele (L/kg). Vrijednost $K_d^{sor/des}$ predstavlja ukupnu mjeru vezivanja mikrozagađivala za tlo te odnos masenog udjela spoja vezanog za krutu fazu tla i njegove koncentracije u vodenoj fazi u stanju ravnoteže, specifična je za svako tlo i razlikuje se ovisno o dubini tla te je najčešće normalizirana na udio sadržaja organskog ugljika (OC) u tlu. Određuje se prema izrazu ^[284]:

$$K_{OC} = \frac{K_d^{sor/des}}{f_{OC}} \times 100 \quad (2)$$

$$f_{OC} = \frac{\text{masa organskog ugljika}}{\text{ukupna masa sorbensa}} (\text{kg OC/kg mase sorbensa}) \quad (3)$$

U izrazima (2) i (3) su: f_{OC} udio organskog ugljika u tlu (kg organskog ugljika/kg tla) i K_{OC} koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između vode i organskog ugljika.

Koeficijent raspodjele u sustavu tlo/voda, K_d i koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između organskog ugljika i vode, K_{OC} su osnovni parametri koji se koriste u opisivanju sudbine i ponašanja pesticida u okolišu [247,285]. Oni su mjera jakosti sorpcije pesticida u tlu i ostalih površina geosorbensa u voda/tlo sustavima. Koeficijenti K_d i K_{OC} su ovisni o koncentracijama sorbata u slučaju nelinearnih izoterma [286]. Također u tlima s većim udjelom gline i ukupnog organskog ugljika vrijednosti faktora K_d rastu, dok povećanje vrijednosti pH i faktora K_{OC} smanjuje vrijednost faktora K_d [287,288]. Visoka vrijednost K_d ukazuje na biokoncentraciju pesticida, njegovu hidrofobnost i nisku topljivost [229,231]. Paterson i sur. ispitali su mehanizme sorpcije organskih mikrozagađivala od strane biljaka iz tla i atmosfere analizirajući 70 kemikalija i 88 vrsta biljaka te potvrdili da su za analizu procesa, korelacija i modela najvažniji parametri koeficijenti raspodjele oktanol-voda i oktanol-zrak. Opseg fotolize sunčevom svjetlošću uvelike ovisi o profilima apsorpcije UV zraka određenog pesticida, okolnog medija i spektra emisije sunčeve svjetlosti [289]. Energija potrebna za razbijanje kemijskih veza u molekulama pesticida kreće se od 70 do 120 kcal/mol, što odgovara svjetlosti valnih duljina 250 – 400 nm [290], stoga je poznavanje spektralnog zračenja sunčeve svjetlosti u blizini tla također važno u određivanju profila fotorazgradnje pesticida.

Razvijeni su različiti teorijski modeli u okviru QSAR/QSPR analize (engleski: „*Quantitative Structure Activity Relationship/Quantitative Structure Property Relationship*“) u svrhu određivanja sorpcijskih koeficijenata K_{OC} organskih mikrozagađivala pronađenih u okolišu kao i novijih sintetiziranih spojeva, kako bi se brzo moglo predvidjeti njihove rizike i sudbinu ponašanja u tlu. Sabljčić i sur. proveli su najopsežniju analizu u području QSAR/QSPR analize, razvili su modele na temelju podataka 400 različitih organskih tvari kao i algoritam za procjenu K_{OC} na temelju vrijednosti za K_{OW} . Nakon 19 razvijenih modela zaključili su da je za bolju procjenu K_{OC} organskih tvari potrebno koristiti i druge molekulske parametre kojima se može bolje razumijeti osobine molekula i njihove interakcije (vodikove veze, dipol–dipol interakcije, prijenos naboja, i dr.) [291]. Webb i sur. su kombinacijom računski izvedenih parametara QSAR analize neonikotinoida i njihovih produkata transformacije s eksperimentalno određenim Freundlich-ovim konstantama sorpcije razvili novi pristup modeliranju u predviđanju ekološke sudbine neonikotinoida. Modeli predviđanja mogu pomoći u procjeni sudbine novih produkata transformacije u prirodnim i projektiranim sustavima kada su ograničene eksperimentalne metode uslijed nedostatka komercijalno dostupnih analitičkih standarda [292]. Model

ravnotežne raspodjele pretpostavlja da se sorpcija većine organskih mikrozagađivala odvija na organskoj tvari tla, što je prihvatljivo ako je sadržaj organskog ugljika u granicama od 0,01 – 0,2 %^[124,293]. Razlike koeficijenata K_{OC} određenog spoja na različitim tlima s istom količinom organske tvari ukazuju na to da ne samo količina već i sastav prisutne organske tvari utječe na koeficijent K_{OC} ^[223,223].

Osim što koeficijenti K_d , K_{OC} , K_{OM} olakšavaju predviđanje kapaciteta i brzine sorpcije mikrozagađivala u tlu u sustavu čvrsta faza/voda, oni ukazuju i na pokretljivost mikrozagađivala u tlu. McCall i sur.^[102] pokretljivost mikrozagađivala grupirali su u šest grupa prema K_{OC} vrijednostima:

1. < 50 izrazito visoka pokretljivost;
2. 50 – 150 visoka pokretljivost;
3. 150 – 500 srednja pokretljivost;
4. 500 – 2500 umjerena pokretljivost;
6. 2500 – 5000 slaba pokretljivost;
7. > 5000 potpuno nepokretno mikrozagađivalo.

Shan i sur. predložili su grupiranje mikrozagađivala na temelju K_{OC} vrijednosti u tri grupe^[294]:

1. < 50 najveća pokretljivost;
2. 50 – 150 visoka pokretljivost;
3. 150 – 500 srednja pokretljivost.

Međutim, primjena K_{OC} za predviđanje sorpcije podrazumijeva da se sorpcija događa samo na hidrofobnoj organskoj komponenti tla, a zanemaruje se utjecaj sastava organske i mineralne tvari tla, pH, ionske jakosti, temperature i drugih varijabli.

Model ravnotežne raspodjele pretpostavlja:

- da su molekule mikrozagađivala u sustavu tlo-voda u stanju ravnoteže između tla, porne vode i organizama tla;
- u bilo kojoj od tri faze (tlo, porna voda, organizmi tla) moguće je predvidjeti koncentraciju mikrozagađivala ako je poznata koncentracija u nekoj od faza, temeljem odgovarajućih koeficijenata raspodjele;
- koncentraciju mikrozagađivala u tlu koja izaziva toksičan utjecaj moguće je predvidjeti uporabom koeficijenta raspodjele mikrozagađivala normaliziranog na udio organskog ugljika i odgovarajuće koncentracije u vodenoj fazi.

Sorpcija neionskih organskih molekula iz vode na anorgansku površinu zahtjeva istiskivanje molekula vode na takvoj površini, to je dosta nepovoljno s energetskog gledišta, međutim sorpcija organskih spojeva na hidrofobnu organsku površinu ne zahtjeva premještanje čvrsto vezanih molekula vode. Stoga

se neionski sorbati uspješno natječu za povezanost s organskom tvari u čvrstoj fazi tla i pokazuju povećanje koeficijenta distribucije K_d u tlu i sedimentu s povećanjem količine organske tvari. Za apolarne i slabo monopolarne sorbate mjesta sorpcije su hidrofobne organske površine i/ili nanopore materijala koji sadrže ugljik. Takve hidrofobne površine mogu biti prisutne zbog inkluzije čestica poput ugljene prašine, čađe ili visoko metamorfizirane organske tvari (kerogen). Zbog izrazito ravnih aromatskih površina ovih materijala, planarni hidrofobni sorbati pokazivati će veći afinitet za sorpciju u usporedbi s drugim neplanarnim spojevima slične hidrofobnosti [295].

1.9. Kvantitativan prikaz procesa sorpcije/desorpcije

Preciznu interpretaciju dobivenih rezultata sorpcijskih procesa te analizu podataka omogućuje primjena sorpcijskih izoterma, što ima veliku važnost za čovjeka i ekosustav. Sorpcijske izoterme su matematički modeli (teorijske ili empirijske prirode) ovisnosti sorbirane količine sorbata vezane po jedinici mase sorbenta, q_{eq} (mol/kg ili mg/kg) i ravnotežne koncentracije sorbata u vodenoj fazi, γ_{eq} (mol/L ili mg/L) uz konstantnu temperaturu:

$$q_{eq} = f(\gamma_{eq}) \quad (4)$$

Sorpcijske izoterme se konstruiraju na osnovu sorpcijskih podataka dobivenih iz određenog sustava sorbens/sorbat u stanju sorpcijske ravnoteže i upotrebljavaju se za opisivanje sorpcije organskih mikrozagađivala na odgovarajućim krutim fazama (tlo, sediment). Sorpcija neutralnih organskih spojeva na organsku tvar u tlu uključuje raspodjelu i sorpciju na niz različitih organskih faza, stoga se ne mogu očekivati linearne izoterme u cijelom koncentracijskom rasponu. Sorpcijske izoterme su obično nelinearne zbog energetske heterogenosti i ograničenih aktivnih mjesta ili površine sorbenta.

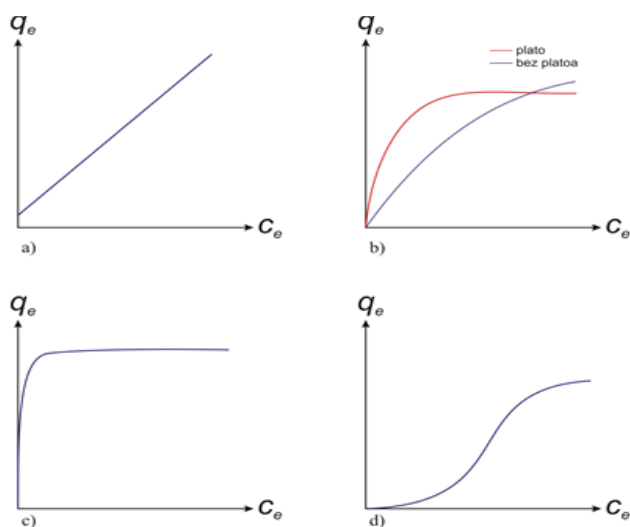
Pojam „izoterma“ znači da ova ovisnost vrijedi pri konstantnoj temperaturi, također moraju biti zadovoljena dva uvjeta:

1. sorpcijska ravnoteža;
2. svi fizikalno-kemijski parametri moraju ostati nepromijenjeni.

Opisano je mnogo izoterma upravo zbog različitosti u sorpcijskim procesima koji ovise o prirodi sorbenta, temperaturi i o tlaku (plinovitog sorbata) ili koncentraciji (otopljenog sorbata). Giles i suradnici klasificirali su sorpcijske izoterme na temelju njihovih nagiba i zakrivljenosti, sa četiri opća tipa sorpcijskih izoterma [287] (Slika 21.).

- a) **C-tip izoterme** predstavlja pravac koji prolazi kroz ishodište koordinatnog sustava, što znači da je odnos između sorbirane količine sorbata i njegove koncentracije u otopini jednak u cijelom koncentracijskom području, odnosno tu se radi o konstantnom sorpcijskom afinitetu. Ovdje je vidljiva raspodjela sorbata između čvrste faze i otopine, gdje nije došlo do stvaranja veza, tu se govori o distribucijskom koeficijentu ili koeficijentu raspodjele K_d (L/kg).

- b) L-tip izoterme** konkavnog je oblika, što objašnjava kako odnos koncentracija sorbata u čvrstoj fazi i u otopini opada s porastom koncentracije sorbata u otopini. Smanjenjem broja slobodnih mjesta na sorbensu za vezivanje sorbata, smanjuje se sorpcija. Pri niskim koncentracijama sorbata u otopini sorbens pokazuje visoki afinitet sorpcije, dok kod visokih koncentracija pokazuje niski afinitet sorpcije. Razlikuju se dvije grupe:
1. pravac sorpcije dostiže asimptotski plato, sorbens ima ograničeni kapacitet za sorpciju (Langmuir-ova izoterma);
 2. pravac sorpcije ne dostiže plato, sorbens nema ograničen kapacitet za sorpciju (Freundlich-ova izoterma).
- c) H-tip izoterme** je poseban slučaj izoterme L-tipa kod koje je početni nagib visok što objašnjava jaku interakciju između sorbata i sorbensa i visoki afinitet molekula sorbata prema molekulama sorbensa.
- d) S-tip izoterme** ima sigmoidalan oblik zbog odvijanja najmanje dva suprotna mehanizma, ovaj tip izoterme opisuje pojavu da pri niskim koncentracijama sorbata u otopini, sorbat ima nizak afinitet prema površini sorbensa, porastom koncentracije sorbata u otopini raste i afinitet prema površini sorbensa. Primjer ovog tipa sorpcije je sorpcija nepolarnih organskih spojeva na glini, kada se površina gline prekrije jednim slojem sorbata daljnja sorpcija se odvija brže tu se radi o kooperativnoj sorpciji ^[296] i često se uočava kod surfaktanata. Primjeri ove vrste izoterme su protein-ligand interakcije. Kod stvaranja metalnih kelata, prisustvo topljivog liganda može biti opisano sigmoidalnom krivuljom. Kod niskih koncentracija metalnih iona, prisustvo liganda ograničava sorpciju. U slučaju da je ligand zasićen, sorpcija se odvija normalno ^[297]. Točka infleksije u S izotermi prikazuje koncentraciju pri kojoj sorpcija nadmašuje kompleksaciju.



Slika 21. Prikaz izotermi: a) C izoterma; b) L izoterma; c) H izoterma; d) S izoterma (*prilagođeno prema: Giles i suradnici [287]*)

1.9.1. Modeli za opisivanje nelinearne sorpcije i desorpcije

Nelinearnost izoterma uvelike ovisi o svojstvima tla ili sedimenta i fizikalno-kemijskim karakteristikama hidrofobnih organskih tvari [298–302]. Sorpcijske izoterme imaju tendenciju da budu nelinearne u smislu da se sorpcija smanjuje s povećanjem koncentracije sorbensa. Nanoporoznost tla je u korelaciji sa stupnjem nelinearnosti u izotermama i stupnjem konkurencije između spojeva slične strukture [249]. Stupanj nelinearnosti izoterma slijedi redoslijed huminska kiselina < humin, na temelju kondenzirane faze organske tvari u tlu, odnosno brzine prijenosa mase ovisno o amorfnom/kondenziranom karakteru organske tvari [217,303]. Sorpcijske izoterme većine organskih mikrozagađivala na organskoj tvari tla mjerene u širokom rasponu koncentracija (od ng/L do mg/L) su nelinearne. Sorpcija na prirodnim čvrstim tvarima koje sadrže dijagenetski promijenjenu organsku tvar (npr. kerogeni) daje nelinearne izoterme sorpcije [124]. U literaturi mnoga su istraživanja dokazala heterogenost organskih faza koje uzrokuju različite izoterme, od linearnih do nelinearnih [137,215,246,249,260,286,298,302,304,305]. Opisivanje sorpcije organskih mikrozagađivala na organskoj tvari tla u literaturi prikazano je raznim nelinearnim modelima:

1. **Freundlich-ovom izotermom** [253,299–301,303–305];
2. **Langmuir-ovom izotermom** [306,307];
3. **Temkin-ovom izotermom** [308];
4. **Kombiniranim modelima** koji uzimaju u obzir linearni model i Freundlich-ovu izotermu [306], linearni model i Langmuir-ovu izotermu („Dual Reactive Domain Model“ [249,300,305], i linearni model i Polanyi izotermu [298–300].

Nekoliko linearnih i nelinearnih izoterma obično se koristi u raznim područjima istraživanja za razumijevanje sorpcijskog mehanizma između tla i otopljene tvari. Bez obzira na vrstu sorbensa, prirodu mikrozagađivala ili eksperimentalne uvjete, ukupna potrošnja provođenja procesa sorpcije ovisi o vremenu sorpcijskog kontakta i vrsti sorbensa. Stoga je bitno kod provođenja eksperimenata smanjiti količinu sorbensa i vrijeme kontakta, što se postiže korištenjem teorijske sorpcijske kinetike i izoterma [269]. Precizna procjena parametara izotermnih modela i odabir izoterma iz izmjerenih podataka ključni su za sudbinu i transport mikrozagađivala u okolišu. Izoterme su klasificirane prema broju parametara modela [309] ili oblicima izoterme [310].

Zaključno prema ranijim istraživanjima [311,312]:

1. Izoterme su često nelinearne, prikazujući freundlichove $1/n$ vrijednosti od 0,777 do 0,956;
2. Potpuno uklanjanje mineralne faze praktično ne utječe na vrijednost $1/n$;

3. Kompetitivna sorpcija događa se između strukturno sličnih molekula, u staklastim polimerima. Izoterma se približava linearnosti u prisustvu jakog kompetitivnog kootapala;
4. Mehanizam popunjavanja “pora” je netrivialna komponenta ukupne sorpcije;
5. Zagrijavanje ili bubrenje organske tvari tla rezultira povećanom linearnošću, kako se predviđa iz ponašanja polimera;
6. Nelinearnost i konkurentski učinci rastu s povećanjem stupnja kondenzacije humusnih materijala;
7. Nelinearnost se povećava s vremenom uravnotežavanja, što ukazuje da je ispunjavanje “pora” aktivirano i/ili da su “pore” u manje dostupnim regijama;
8. Sorpcija plinova na suhoj organskoj tvari tla otkriva mikropore ili sorpcijska mjesta dostupna samo difuzijom plina kroz čvrstu fazu. Postoji korelacija između CO₂ određenih mikropora i nelinearnosti kompetitivne sorpcije hidrofobnih organskih tvari iz otopine.

1.10. Pseudo-histereza i prividna ireverzibilnost

Prema Langmuir-ovoj i Freundlich-ovoj teoriji izoterme očekivano je da će sorpcija na homogenim čvrstim površinama (silikagel, staklo, montmorilonit) biti linearna što bi značilo da bi sorpcija bila proporcionalna koncentraciji pesticida u otopini u cijelom ispitivanom rasponu koncentracije. Međutim Farrell i Reinhard dokazali su suprotno, sorpcija je u njihovom istraživanju bila nelinearna zbog poroznosti i strukturne heterogenosti u obliku pora. Inverzna korelacija s Freundlichovim eksponentom izoterme ukazuje na to da je mikroporoznost bila površinska ^[313]. Kooperativni učinci između molekula u mikroporama mogu doprinjeti nelinearnosti izoterme desorpcije. Često se pri dobivanju sorpcijsko-desorpcijskih podataka koji se odnose na koncentracije kemikalija u sorbiranoj fazi i u vanjskoj fazi (otopini ili plinu) primjećuju nepodudaranja između izoterma sorpcije i desorpcije. U tom slučaju govori se o histerezi koja se očituje povećanjem razlika među nagibima izoterma sorpcije i desorpcije ^[314]. Ovo neslaganje između sorpcijske i desorpcijske izoterme naziva se *sorpcijsko-desorpcijska histereza (pseudo-histereza ili kinetička histereza), ili prividna ireverzibilnost* ^[288,310,315]. Histereza kontrolira raspodjelu kemikalija kroz različite faze okoliša, uključujući tla i sedimente. Formiranje metastabilnih stanja uzrokovanih deformacijom pora ili neelastičnim bubrenjem sorbenta i njihova postojanost tijekom desorpcije smatraju se u literaturi jednim od razloga za “pravu” sorpcijsko-desorpcijsku histerezu. Smanjivanjem početne koncentracije sorbata pojačava se histereza ^[316]. Zbog sorpcije organskih molekula u pornoj vodi stvara se lipofilno okruženje te se hidrofobne otopljene tvari mogu dalje otapati u toj pori. U ovom slučaju histereza između sorpcije i desorpcije proizlazi iz činjenice da je promijenjena priroda mikrookoliša te kooperativne sorpcije u mikroporama. Nelinearnost je relativno mala sve dok je Freundlich-ov koeficijent manji od 0,75; odnosno kada je koeficijent histereze (H) od 0,7 – 1 histereza ne postoji ili je zanemariva. Utjecaj

heterogenosti na ravnotežnu sorpciju hidrofobnih organskih mikrozagađivala vidljiv je u nelinearnosti izoterme i povezanosti s atomskim omjerom O/C, (N+O)/C, ili O/H kondenzirane faze organske tvari tla koja je manje polarna od amorfne faze ^[161,317]. Manji omjer O/C organske tvari tla znači veću hidrofobnost i jaču sorpciju ^[318]. Visoko polarne fulvinske kiseline mogu imati molarne omjere O/C oko 0,5; dok zrelija organska tvar koja je duže vrijeme bila izložena visokim tlakovima i temperaturama u zakopanim sedimentima ima omjere O/C od 0,2 do 0,3 ^[319].

Rao i Davidson definirali su tri moguća izvora učinaka histereze ^[320]:

1. metodologija;
2. neuspostavljanje ravnoteže tijekom sorpcijskog procesa;
3. kemijske ili mikrobne transformacije pesticida tijekom eksperimenta.

Kan i sur. klasificirali su tri tipa anomalnog ponašanja sorpcijsko-desorpcijskih procesa ^[321]:

1. prividna histereza kao rezultat eksperimentalnog artefakta;
2. prava histereza, koja je vremenski nepromijenjiva i ponovljiva;
3. nepovratna sorpcija, koja može imati različita objašnjenja ovisno o sustavu sorbat/sorbens.

Opseg sorpcijske histereze kontroliran je „teže pristupačnim“ fazama organske tvari povezanih s organomineralnim kompleksima, s druge strane svježja i lako dostupna organska tvar utječe na retardaciju sorpcije unutar tih organomineralnih kompleksa što se manifestira kao „prividna histereza“. Sporu desorpciju uzrokuje:

1. zarobljavanje molekula pesticida u česticama tla ^[257,313];
2. zarobljavanje u porama anorganske tvari tla ^[322];
3. zarobljavanje molekula unutar organske tvari tla.

Prirodna organska tvar, odnosno huminske kiseline imaju visoku mikroporoznost, s radijusom pora < 20 Å te su stoga autori pretpostavili da opažena histereza sorpcije-desorpcije može biti rezultat nepovratnog "zarobljavanja" molekula pesticida u porama prirodne organske tvari ^[323]. Steinberg i sur. potvrdili su da je ispuštanje fumiganta (1,2-dibromoetan) zarobljenog u porama tla u periodu od 15 godina poboljšano usitnjavanjem tla ^[324]. Efekt histereze podrazumjeva suzdržanu razinu reverzibilnosti tijekom sorpcije pesticida koja ovisi o vremenu, svojstvima molekule pesticida, fizikalno-kemijskim karakteristikama tla ^[251]. Vrijednosti histereze bliske jedinici impliciraju da je brzina desorpcije jednaka brzini sorpcije; dakle, nema histereze. Suprotno tome, vrijednost indeksa histereze ispod 1 označava da je brzina desorpcije manja od brzine sorpcije, pa dolazi do pojave histereze ^[325]. Ukoliko se dobije da histereza ne ovisi o količini pesticida koja je sorbirana, odnosno od početne količine pesticida unijete u sustav tlo/voda, može se ustanoviti da su neovisno o koncentraciji pesticida zauzeta samo visoko-

energetska sorpcijska mjesta u tlu. Međutim ukoliko se dobije da histereza opada s povećanjem količine sorbiranog pesticida (povećanje početne količine pesticida unijetog u sustav tlo/voda) može se ustanoviti da su sva visoko-energetska sorpcijska mjesta tla popunjena samo pri većim koncentracijama pesticida [288].

Mnogi autori opisuju histerezu kao rezultat:

- a) nepovratnog vezanja ili sekvestracije otopljene tvari s organskim ugljikom ili mineralom gline (histereza vezanja) [326];
- b) zadržavanja molekula sorbensa u mikro i mezoporoznoj strukturi minerala ili organskoj matrici u tlu (strukturna histereza) [313,322,327].

Drori i sur. izvijestili su da su humini jaki sorbensi te njihovo uklanjanje iz tla povećava sorpcijsko-desorpcijsku nesingularnost (histerezu) [328].

1.11. Kooperativna sorpcija

Kompetitivnost sorpcije pojavljuje se kada konkurentne otopljene tvari, uključujući one koje su strukturno različite od primarne otopljene tvari potiskuju primarnu sorpciju čak i pri koncentracijama konkurenata usporedivim s onima u primarnoj otopljenoj tvari [249,303,305,312,329]. U prisutnosti konkurenata primarne izoterme otopljene tvari postaju linearnije, dok se uočava da je kompetitivni učinak najjači za sorbense koji u početku pokazuju najnelinearniju sorpciju za ciljni spoj [329]. Otopljene tvari natječu se za relativno ograničen broj „pora“ ili mikropraznina unutar organske tvari koje su energetski poželjnija mjesta u usporedbi s preostalim domenama organske tvari [303]. Sorpcija hidrofobnih organskih tvari s vremenom raste do uspostavljanja ravnoteže ponekad to može trajati i do nekoliko godina [301,303,330]. Prema Freundlichovoj izotermi tijekom vremena sorpcije vrijednost K_F raste dok vrijednost $1/n$ opada [301,303,330]. Desorpcija imidakloprida rezultat je složenog vremenski ovisnog međudjelovanja nekoliko kemijskih i fizikalnih procesa i ireverzibilnog vezanja na površinu tla što dovodi do pojave histereze što predstavlja rizik za onečišćenje okoliša [331].

1.12. Utjecaj osobina organske tvari tla na sorpciju i desorpciju

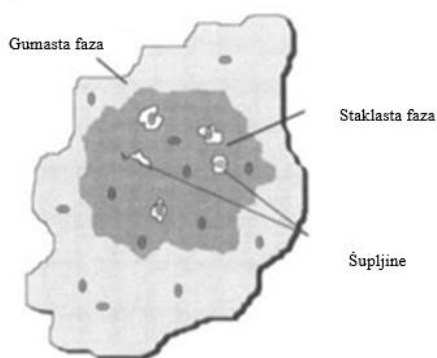
Xing i Pignatello [249] opisali su dualni model sorpcije u kojem se odvijaju mehanizmi otapanja i popunjavanja „pora“ istodobno, kao u staklastim organskim polimerima. U amorfnim regijama („meke“ ili „gumaste“ strukture) sorpcija se događa otapanjem u čvrstoj fazi (linearno), dok se u kondenziranoj regiji („tvrda“ ili „staklasta“ struktura) sorpcija događa kombiniranim mehanizmom otapanja u čvrstoj fazi i procesima "popunjavanja pora" specifičnim za mjesto (nelinearno i kompetitivno) (Slika 22. i 23.). „Staklasta“ struktura organske tvari predstavlja veću prepreku difuziji

od „gumaste“ strukture, zgusnutija je i sadrži nanopore u kojoj se organske molekule mogu zadržati [131,246,253]. Huang i sur. [124], naglašavaju primjenu teorije sorpcije polimera u procjeni sorpcije organske tvari tla i sedimenta. „Gumasta“ struktura organske tvari tla relativno je kruta i porozna, sadrži crni ugljik, kerogen i humin [132]. Sorpcija nepolarnih organskih spojeva u amorfnoj regiji organske tvari je linearna, brza i reverzibilna, za razliku od nelinearne, spore i uglavnom ireverzibilne sorpcije u kondenziranoj regiji. Uglavnom sorpcija se odvija u obje faze organske tvari tla [131,132,228]. Pore su nanometarske veličine sastavljene od krutih humusnih segmenata, u kojima molekule mikrozagađivala prolaze kroz interakciju sličnu adsorpciji na stijenkama pora. Površine pora mogu sadržavati organske materijale, glinu, aluminij, spojeve željeza, kvarca i drugih sastojaka u različitim omjerima. Mikrozagađivalo koje se kreće kroz poru reagira različitim brzinama s različitim sastojcima. Kako bi se pojednostavnila složena priroda pora tla može se pretpostaviti da u osnovi postoje dvije vrste mjesta reakcije tla, ona koja reagiraju brzo s mikrozagađivalom izazivajući trenutnu ravnotežu i ona koja sorbiraju mikrozagađivalo polako, što rezultira kinetičkom reakcijom zaključili su Cameron i Klute [332]. Pozitivnu korelaciju između nanoporoznosti organske tvari tla i stupnja nelinearnosti izoterma kao i stupnja konkurentnosti spojeva slične strukture opisali su Xing i Pignatello; Cameron i Klute [249,332].

Kondenzirane domene potječu od ostataka biljnih kutikularnih voskova, kutana, kutina i subarina koji su dugo sačuvani u organskoj tvari tla, gdje je sorpcija otežana zbog velike čvrstoće strukture i gustoće ovih domena. Kondenzirane faze su sastavljene od neuređenih bočnih lanaca, koji imaju veliku gustoću, ali nisku reaktivnost i fleksibilnost zbog prisutnosti brojnih veza [185]. Prethodno spomenuti bočni lanci s visokim stupnjem grananja mogu se kondenzirati s molekulama organskih mikrozagađivala koje se međusobno spajaju kovalentnim vezama i time smanjiti intermolekularne interakcije ugrađujući ih u strukturu organske tvari tla. U amorfnoj fazi dominiraju dijelovi slični ugljikohidratima i ligninu koji su izmiješani i stoga ne tvore neovisne sorpcijske domene, međutim međusobno prožimanje kondenzirane i amorfne faze uzrokuje aktivnija i stabilnija vezna mjesta, koja omogućuju učinkovitu okluziju drugih molekula ali kroz duži vremenski period [333]. Konkurentnost spojeva smanjuje sorpciju i povećava linearnost izoterme.

Weber i Huang predložili su tri domene brzine difuzije u tlu [334]:

1. izložena anorganska površina;
2. amorfna organska tvar;
3. kondenzirana organska tvar.

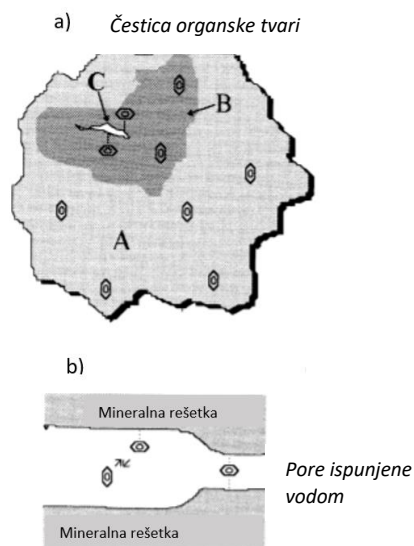


Slika 22. Koncept gumasto-staklastog polimera organske tvari tla. (*prilagođeno prema: [249]*)

Prikaz dva modela spore sorpcije

a) difuzija kroz gumastu fazu A, i difuzija kroz staklastu fazu B, i C adsorpcijsko mjesto „Langmuirovo mjesto“ organske tvari

b) sorpcijom usporena difuzija (brza reverzibilna sorpcija na stijenkama pora, pojačana sorpcija u nanoporama, interakcija sa više površina)



Slika 23. Prikaz dva modela spore sorpcije (*prilagođeno prema: [246]*)

Difuzija u porama tla i difuzija kroz organsku tvar tla dva su mehanizma koja usporavaju desorpciju [217].

1. Pore tla mogu ali i ne moraju biti prekrivene organskom tvari. Veličine pora klasificirane prema IUPAC-u: makropore > 50 nm, mezopore 2 – 50 nm, mikropore < 2 nm, bakterijske stanice su veličine 10^{-16} m i ne mogu prodrijeti u pore.
2. Difuzija u porama može biti otežana: zavojitostima, sorpcijom na stijenke pora „kromatografski učinak“, steričkim smetnjama.

Wu i Gschwend^[335] među prvima su opisali unutarčestičnu difuziju kemikalija u tlu i sedimentima. Ball i Roberts; Wu i Gschwend; Kleineidam i sur. i Grathwohl istraživali su utjecaj heterogenosti zrna na kinetiku spore sorpcije te su potvrdili vremensku ovisnost sorpcije o difuziji u porama^[130,278,335,336]. Studije koje su proveli Cornelissen i sur.; Pignatello i sur.; Pignatello i Xing i Steinberg i sur. dokazuju malu ili nikakvu ovisnost sorpcije i heterogenosti zrna^[131,217,246,324]. Utjecaj heterogenosti organske tvari na sorpciju proučavali su mnogi istraživači naglašavajući primjenu teorije sorpcije polimera u procjeni sorpcije organske tvari tla i sedimenta^[246,249,253,330]. Huang i sur., opisali su kako heterogenost organske tvari tla utječe na sorpciju i desorpciju hidrofobnih organskih mikrozačagačiva, odnosno da se nelinearne izoterme, različit kapacitet sorpcije, kao i sorpcijsko - desorpcijska histereza pojavljuju kao rezultat različitih vrsta dijagenetski promijenjene organske tvari tla kao što su crni ugljen i kerogen^[124]. Spektroskopskim metodama u huminskim tvarima organske tvari tla pronađene su dvije različite faze, te su dokazane kondenzirane regije metodom difrakcije^[131,192,337,338,338].

2. CILJ ISTRAŽIVANJA

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

Kao što se ističe u načelima Integriranog upravljanja štetnicima (IPM), smanjenje upotrebe pesticida u poljoprivredi može se temeljiti na korištenju specifičnih pesticida koji su namijenjeni ciljanom štetniku, pravilno primijenjeni za određenu svrhu i korišteni samo kada je to nužno i uz minimalan negativan utjecaj na ekosustave. Primjena pesticida u poljoprivredi jedan od pokazatelja njihovog životnog ciklusa, a parametri sorpcije i desorpcije mogu biti izuzetno korisni u modeliranju procjene rizika koje pesticidi ili njihovi strukturni analozi predstavljaju za biljke, okoliš i ljudsko zdravlje. Kada se eksperimentalni podaci prilagode matematičkim modelima, moguće je dobiti uvid o vremenu potrebnom za postizanje ravnoteže procesa, brzini i napredovanju reakcija sorpcije i desorpcije, kao i u mehanizme tih procesa. Matematički modeli također mogu procijeniti parametre sorpcije i desorpcije, što omogućuje njihovu primjenu u procesno orijentiranim modelima za predviđanje unosa insekticida u usjeve, njihovo ispiranje, transport i otjecanje u sustavu tla te učinkovitost u suzbijanju korova ili štetnika. Uz to, moguće je procijeniti potencijalni rizik od onečišćenja podzemnih voda kao izvora pitke vode.

Općeniti cilj istraživanja je proširiti znanstvene spoznaje o sorpcijsko/desorpcijskom ponašanju i sudbini često korištenih neonikotinoidnih insekticida: acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima s Republike Hrvatske, odnosno dodatno razjasniti mogu li procesi sorpcije i desorpcije, i u kojoj mjeri, kontrolirati dostupnost insekticida drugim procesima koji određuju njihovu sudbinu u okolišu tla. Pretpostavlja se da će različite fizikalno-kemijske karakteristike tla, kao i strukturne razlike insekticida, značajno utjecati na intenzitet vezivanja insekticida za koloide tla, uzrokujući različite mehanizme ovih procesa. Sljedeća pretpostavka je da će se primjena matematičkih modela, kao učinkovitih alata za predviđanje pokretnosti neonikotinoide u tlu, pomoći u razjašnjenju reakcijskih mehanizama sorpcijsko/desorpcijskih procesa i predviđanju njihove toksičnosti za ljudsku populaciju.

Specifični ciljevi istraživanja jesu:

1. Analizirati utjecaj fizikalno-kemijskih karakteristika tla na ravnotežu i brzinu reakcija sorpcijsko/desorpcijskih procesa. Ispitati kinetiku i ravnotežu procesa sorpcije/desorpcije te odrediti promjenu u raspodjeli između sorbirane i vodene faze tijekom vremena.
2. Predvidjeti mehanizme kinetičkih i ravnotežnih procesa sorpcije/desorpcije uz primjenu matematičkog modeliranja kako bi se precizno procijenio rizik od zagađenja okoliša na lokalitetima primjene.
3. Razviti i validirati LC-MS/MS metodu detekcije ostataka neonikotinoidnih insekticida u tlu, s ciljem primjene u istraživačkoj praksi i rutinskoj analizi uzoraka tla.
4. Povezati rezultate matematičkog modeliranja i fizikalno-kemijskih karakteristika tla radi utvrđivanja toksičnosti neonikotinoide za ljudsku populaciju.

3. MATERIJAL I METODE

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

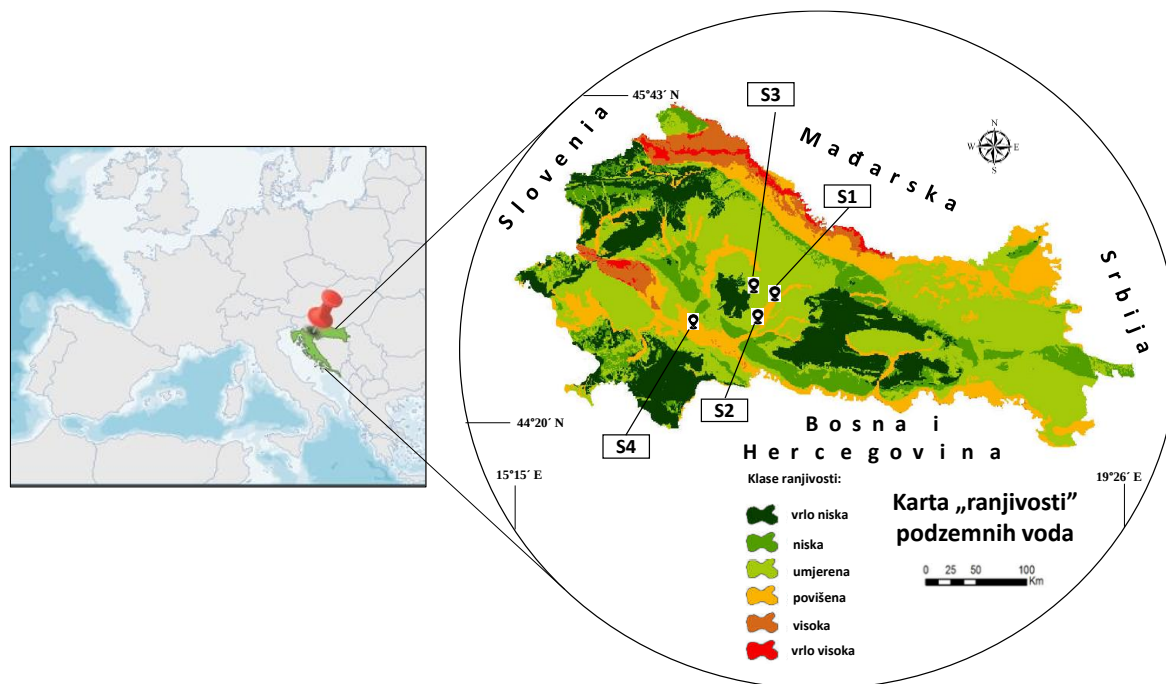
3.1. Materijal

3.1.1. Kemikalije

- Imidakloprid ($C_9H_{10}ClN_5O_2$), analitički standard, 99%, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Njemačka;
- Acetamiprid ($C_{10}H_{11}ClN_4$), analitički standard, 99%, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Njemačka;
- Tiakloprid ($C_{10}H_9ClN_4S$), analitički standard, 99,2%, Dr. Ehrenstorfer GmbH, Augsburg, Njemačka;
- standardni komplet za analizu pesticida, Pestizid Druck kit RESTEK 31971 LC Multi, Bellefonte, Pennsylvania, SAD;
- standard EDTA za analizu CHN s certifikatom ($w_C = 41,09\%$; $w_H = 5,51\%$; $w_N = 9,56\%$), Leco, Saint Joseph, Michigan, SAD;
- acetonitril (CH_3CN), *ultra gradient grade* za HPLC, J.T. Baker, Deventer, Nizozemska;
- metanol (CH_3OH), *hypergrade* za LC – MS, Supelco, Darmstad, Njemačka;
- amonijev etanoat (CH_3COONH_4), Fluka, Deisenhofen, Njemačka;
- kalcijev klorid ($CaCl_2$) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- kloridna kiselina (HCl) *p.a.*, 37%, Merck, Darmstad, Njemačka;
- kalcijev klorid ($CaCl_2$) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- natrijev etanoat (CH_3COONa) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- fenolftalein indikator ($C_{20}H_{14}O_4$) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- natrijev hidroksid (NaOH) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- kalijev bikromat ($K_2Cr_2O_7$) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- sumporna kiselina (H_2SO_4) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- nitratna kiselina (HNO_3) *p.a.*, 65 % Merck, Darmstadt, Njemačka;
- glukoza ($C_6H_{12}O_6$) *p.a.*, Merck, Darmstadt, Njemačka;
- natrijev pirofosfat ($Na_4P_2O_7$) *p.a.*, Kemika, Zagreb, Hrvatska;
- acetilen tehnički, Messer, Zagreb, Hrvatska;
- helij (99,999%), Messer, Zagreb, Hrvatska;
- kisik čistoće min. 99,999% i kisik čistoće min. 99,50%, Messer, Zagreb, Hrvatska;
- komprimirani zrak bez ulja i vode, Messer, Zagreb, Hrvatska.

3.1.2. Uzorci tla

U ovom istraživanju prikupljena su i analizirana četiri uzorka tala s lokaliteta dvije hrvatske županije: Požeško-slavonske (područje oko gradova Lipika i Pakraca) i Sisačko-moslavačke (područje oko grada Kutine) gdje se neonikotinoidi često koriste u zaštiti šećerne repe od raznih štetnika (Slika 24.).



Slika 24. Grafički prikaz mjesta uzorkovanja tla (S1 – S4) i njihov položaj na karti „ranjivosti podzemnih voda“

Uzorkovanje je provedeno sukladno Standardnoj proceduri uzimanja uzoraka tla ^[339] poštujući opća načela uzorkovanja: slučajnost, neovisnost, nepristranost i reprezentativnost. Uzorkovani su jedno šumsko tlo, Uzorak S1 (uzet iz šume u okolini grada Pakraca; GPS koordinate: 45°49' N, 17°08' E), jedan uzorak jezerskog sedimenta, Uzorak S2 (uzet s područja grada Lipika iz jezera Raminac; GPS koordinate: 45°42' N, 17°13' E), dva poljoprivredna tla, Uzorak S3 (uzet s oranice u mjestu Ploštine; GPS koordinate: 45°29' N, 17°07' E), i Uzorak S4 (uzet s oranice na području grada Kutine; GPS koordinate 45°47' N, 16°80' E). Postupak uzorkovanja proveden je na 0,5 ha površine tla metodom „dijagonale“ pri čemu su uzorci izuzeti sondom od nehrđajućeg čelika iz A horizonta na dubini do 30 cm na način da se je na svakom vrhu pravokutnika uzet po jedan uzorak te jedan uzorak u sjecištu dijagonala pravokutnika. Uzorak jezerskog sedimenta uzet je s obalnog pojasa jezera u rasponu duljine 100 m. Dakle, sa svakog lokaliteta uzeto je pet pojedinačnih uzoraka od 2 kg u plastične kutije s poklopcem. Nakon uzorkovanja iz uzoraka je uklonjen strani materijal (sitni kamenčići, lišće, grančice),

uzorci su stavljeni na sušenje u suhu i mračnu prostoriju te su zaštićeni od vanjskih utjecaja. Nakon sušenja, uzorci su usitnjeni u porculanskom tarioniku i prosijani kroz sito ($\varnothing$ 2 mm). Tla jednog lokaliteta pomiješana su i homogenizirana, „četvrtana“ poradi dobivanja reprezentativnog uzorka te čuvana na temperaturi 20 ± 1 °C. Prije provedbe procesa sorpcije/desorpcije insekticida provjereno je sadržje li tla ostatke acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida HPLC-MS/MS tehnikom.

3.2. Instrumenti

Uređaj za pripravu ultračiste vode

- Siemens Ultra Clear UV, East Bunker Court Vernon Hills, Illinois, SAD

Spektrofotometar UV-VIS

- Spectroquant® Pharo 100, Merck, Darmstadt, Njemačka

pH metar MP 220

- Mettler Toledo, Giessen, Njemačka

Analitička vaga

- AX 204 Mettler Toledo, Zagreb, Hrvatska;
- Uteg 20 g Mettler Toledo, Zagreb, Hrvatska;
- Uteg 50 g Mettler Toledo, Zagreb, Hrvatska.

Mikrovalni sustav za razaranje uzoraka

- MLS-1200 Mega Microwave Digestion System, Milestone, Sorisole, Italija;
- Posude za mikrovalnu digestiju, Sorisole, Italija.

Atomski apsorpcijski spektrometar

- AAS 800 Perkin Elmer, Analyst, Waltham, Massachusetts, SAD;
- Automatski uzorkivač – AS 800 Perkin Elmer, Analyst, Waltham, Massachusetts, SAD;
- Računalna podrška – AA WinLab32 za AA, Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, SAD.

CHNS analizator

- Leco 628 CHNS analizator, Saint Joseph, Missouri, SAD

Tekućinski kromatograf visokog učinka spregnut masenom spektrometrijom (HPLC-MS/MS)

- Exion LC, Concord, Framingham, Massachusetts, SAD;
- MS-detektor – AB SCIEX 4500 QTRAP, Framingham, Massachusetts, SAD;
- Računalna podrška- Analyst® 1.6.1 Software (AB Sciex, Framingham, Massachusetts, SAD);
- Kromatografska kolona – Phenomenex Kinetex C18 100 x 2,1 mm, 2,6 µm, 100 Å Phenomenex, Torrance, California, SAD;
- Generator dušika i zraka za LC-MS/MS – Peak Scientific, Inchinnan, UK.

Rotacijska miješalica

- Heidolph promax 2020, Schwabach, Njemačka

Centrifuga

- Universal 320 R Hettich, Tuttlingen, Njemačka

3.3. Metode rada**3.3.1. Određivanje sastava i fizikalno-kemijskih karakteristika tla****3.3.1.1. Određivanje mehaničkog sastava tla**

Tekstura ili mehanički sastav tla predstavlja kvantitativni udio mehaničkih elemenata odnosno čestica tla. Analiza mehaničkog sastava tla provedena je razaranjem strukturnih agregata i slijepljenih mehaničkih elemenata tla te razdvajanjem na temelju veličine čestica uz primjenu natrijevog pirofosfata ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) [340]. Odvagano je 10 g ($\pm 0,01$) tla, u Erlenmeyerovoj tikvici te pomiješano s 0,4 M otopinom $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Dobro promiješana suspenzija pusti se da odstoji 24 h. Nakon toga suspenziji je dodano 250 mL destilirane vode te je sve zajedno miješano na rotacijskoj miješalici 6 h. Dobivena suspenzija prebačena je kroz sito s porama $\varnothing$ 0,2 mm u cilindar volumena 1 L koji je nadopunjen destiliranom vodom. Na situ je zaostala frakcija krupnog pijeska ($\varnothing$ 0,2 – 2mm) koja je prebačena u porculansku zdjelicu, sušena, vagana te se njezin udio izračunava u postocima na osnovu cjelokupne odvage tla. Preostale frakcije tla prolaze kroz sito u cilindar. Čestice manje od $\varnothing$ 0,02 mm određene su na osnovu taloženja. Čestice promjera $\varnothing$ 0,02 mm prelaze pri temperaturi od 20 °C put od 10 cm za vrijeme od 4 min i 48 s. Nakon tog vremena na dubini od 10 cm pipetirano je 10 mL suspenzije, iz koje je uparena voda te je ostatak vagan i izračunat je njegov udio. Čestice manje od $\varnothing$ 0,002 mm pipetiraju se iz dubine od 10 cm pri temperaturi od 20 °C nakon 8 sati taloženja.

Ovom metodom određene su izravno dvije kategorije čestica:

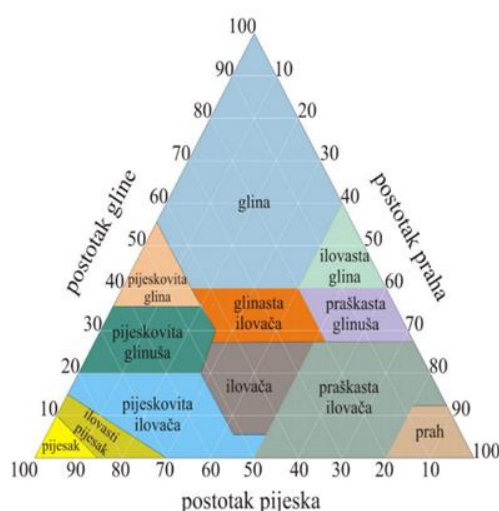
- krupni pijesak ($\varnothing$ 0,22 – 2 mm) pomoću sita;
- glina (čestice manje od $\varnothing$ 0,002 mm) pipetiranjem nakon 8 sati s dubine od 10 cm.

Preostale dvije kategorije čestica dobivene su računski:

- čestice praha ($\emptyset$ 0,002 – 0,02 mm) određene su računski na način da se od udjela praha i gline zajedno (pipetiranje nakon 4 min i 48 s) oduzme udio čestica gline;
- čestice sitnog pijeska ($\emptyset$ 0,02 – 0,2 mm) oduzimanjem od 100 % udjela svih preostalih kategorija čestica.

3.3.1.2. Određivanje teksturne oznake tla

Nakon određivanja postotnog udjela pojedinih frakcija tla određena je i teksturna oznaka tla. Korištena je podjela na frakcije po Atterbergu gdje je na osnovu udjela gline ili na osnovu sume udjela praha i gline određena teksturna oznaka tla (Slika 25.; Tablica 8.)



Slika 25. Teksturne klase tla (*prilagođeno prema [341]*)

Tablica 8. Teksturna oznaka tla po Atterberg-u

Teksturna oznaka	udio čestica < 0,02 mm $\emptyset$ (gline + prah) /%	udio čestica < 0,002 mm $\emptyset$ (gline) /%
Pjeskulja	< 10	< 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	> 75	> 36

3.3.1.3. Određivanje aktualne i supstitucijske kiselosti tla

Različiti tipovi tala imaju različita fizikalno-kemijska i biološka svojstva, odnosno različito su opskrbljena makro- i mikroelementima. Na sposobnost oslobađanja navedenih elemenata sa sorpcijskog kompleksa tla odnosno kretanja kroz tlo, izrazit utjecaj ima reakcija tla. O reakciji tla također ovisi hoće li biljka primati više kationa ili aniona, pri čemu za biljke nisu štetni samo vodikovi ioni, nego i jedan dio vodikovih iona vezanih u sorpcijskom kompleksu tla.

Aktualna kiselost tla provedena je u suspenziji tla s redestiliranom H_2O , dok je supstitucijska kiselost određivana u suspenziji tla s 0,01 M $CaCl_2$. Izvaganih $10 (\pm 0,01)$ g tla, preneseno je u čašu od 100 mL te preliveno s 25 mL redestilirane H_2O odnosno 0,01 M $CaCl_2$, nakon čega su suspenzije miješane 60 min na rotacijskoj miješalici, filtrirane te je pH vrijednost očitana na pH metru. Klasifikacija kiselosti određena je prema Thun-u (Tablica 9.).

Tablica 9. Klasifikacija kiselosti tala prema skali po Thun-u ^[342]

pH-vrijednost	Reakcija tla
< 4,5	jako kisela
4,5 – 5,5	kisela
5,5 – 6,5	slabo kisela
6,5 – 7,2	neutralna
> 7,2	alkalna

3.3.1.4. Određivanje hidrolitičke kiselosti tla

Hidrolitička kiselost tla (HK) određuje se neutralizacijom H^+ iona na sorpcijskom kompleksu tla višebaznim solima ^[343] i to neutralnim (npr. KCl) i bazičnim solima (CH_3COONa , pH = 8,2 i $(CH_3COO)_2Ca$). Navedene soli mogu zamijeniti većinu iona H^+ i Al^{3+} na sorpcijskom kompleksu tla. HK se izražava u mmol/100 g ili cmol/kg tla. HK je nužno provesti kod utvrđivanja potrebe za kalcizacijom ili određivanja ukupne potencijalne kiselosti tla.

HK je određena u suspenziji tla ($20 \pm 0,01$ g tla) i 1 M otopine CH_3COONa (50 mL). Suspenzija je miješana na rotacijskoj miješalici 1 h nakon čega je filtrirana preko filter papira. Titracija 10 mL filtrata provedena je s 0,1 M NaOH uz indikator fenolftalein. Prije titracije filtrat je zagrijan do vrenja (zbog eliminacije CO_2), dodano je nekoliko kapi indikatora i titriran do crvenkastog obojenja.

Vrijednost HK tla izračunata je prema izrazu (5):

$$HK = \frac{a \cdot k \cdot 10^{-1,75}}{m} \text{ (cmol/kg tla)} \quad (5)$$

U izrazu (5) su: a – utrošak NaOH (0,1 M); k – faktor lužine; m – alikvotna masa tla; 1,75 – popravak za nezamijenjene H^+ ione.

3.3.1.5. Određivanje količine izmjenjivih kationa (KIK) sa sorpcijskog kompleksa tla

Određivanju kationa (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+) na atomskom apsorpcijskom spektrometru (AAS) prethodilo je razaranje agregata tla mikrovalnom digestijom u mikrovalnoj peći. Eksperimentalni uvjeti u pećnici postavljeni su kako slijedi: 5 min – 300 W; 0,5 min – 0 W; 5 min – 600 W i 1 min – ventilacija. U reakcijske kivete mikrovalne peći dodani su prethodno izvagani uzorci tla (cca $0,5 \pm 0,01$ g) i 5 mL koncentrirane HNO_3 te je smjesa dobro promiješana. Kivete su zatvorene s odgovarajućim poklopcem, složene na stalak i učvršćene ručnim adapterom, nakon čega je pokrenuta mikrovalna digestija prema prethodno navedenim eksperimentalnim uvjetima. Nakon završene digestije kivete su hladene do sobne temperature tijekom 15 min, a zatim su pažljivo otvorene u digestoru poradi eliminacije nitratnih para. Razoreni uzorci prebačeni su u odmjerne tikvice od 50 mL koje su nadopunjene do oznake deioniziranom vodom i dobro promiješane.

Razoreni uzorci na prisutnost kationa Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+ analizirani su na AAS-u prema uvjetima navedenim u Tablici 10.

Tablica 10. Uvjeti rada na Atomskom Apsorpcijskom Spektrometru AAS 800 Perkin Elmer Analyst

	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Mjerni standard (mg/L)	0,5; 1; 2; 3; 5	0,5; 1; 2;	0,5; 1; 2,5; 5; 10	0,5; 1; 2; 5
Valna duljina (nm)	589,0	766,5	422,7	285,2
Otvor pukotine (nm)	0,2	0,7	0,7	0,7
Način mjerenja	Površina pika	Površina pika	Površina pika	Površina pika
Protok acetilena (L/min)	2	2	2	2
Protok oksidanta (L/min)	17	17	17	17

Ispitivani kationi kvantificirani su metodom vanjskog standarda. Kalibracijski pravci (3 do 5 koncentracija u triplicatu) pokazivali su linearnost u rasponu 1 – 10 mg/L za Ca^{2+} ; 0,5 – 2 mg/L za

Mg^{2+} ; 0,5 – 3 mg/L za Na^+ ; 0,5 – 2 mg/L za K^+ s regresijskim koeficijentom $R^2 > 0,9950$. Granica detekcije (LOD) i granica kvantifikacije (LOQ) izračunavaju se prema izrazima (6 i 7)

$$\text{LOD} = 3,3 \frac{r}{S} \quad (6)$$

$$\text{LOQ} = 10 \frac{r}{S} \quad (7)$$

U izrazima (6) i (7) r i S predstavljaju standardnu pogrešku slijepe probe (izračunatu iz deset ponavljanja injektiranja slijepe probe) te nagib kalibracijske krivulje. Granice kvantifikacije iznosile su: 10 mg/kg za Ca^{2+} , 5 mg/kg za Mg^{2+} i Na^+ i 0,5 mg/kg za K^+ . Sve analize uključujući slijepe probe, standardne otopine i uzorke provedene su u tri replike od kojih je svaka analizirana tri puta, a rezultati su izraženi u mg/kg na suhu masu tla.

Kapacitet kationske izmjene (KIK) izražava se u milimolima na 100 g tla (mmol/100 g tla) ili u cmol/kg tla. Kod izračuna koncentracije Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ i Na^+ su preračunate u ekvivalentnu vrijednost te zbrojene s HK tla. Procjena KIK-a provedena je prema Hazelton i Murphy ^[344], a što je prikazano u Tablici 11.

Tablica 11. Ocjena kationskog izmjenjivačkog kapaciteta (KIK-a) ^[344]

Ocjena	KIK (cmol/kg)
Jako nizak	< 6
Nizak	6 – 12
Umjeren	12 – 25
Visok	25 – 40
Vrlo visok	> 40

3.3.1.6. Određivanje sadržaja dušika, ugljika, vodika i sumpora u tlu

Određivanje ukupnog sadržaja C, H, N i S provedeno je prema akreditiranoj metodi HR EN 15407 (2011) pomoću CHNS analizatora Leco 628C CHNS opremljenog InfraRed detektorom za C, H i S analizu i detektorom toplinske vodljivosti za analizu N. Analizirani uzorak tla u foliji (između 100 i 500 mg) spaljuje se u oksidirajućoj atmosferi u vertikalnoj peći pri čemu se folija preklopi na način da se uzorak hermetički zatvori sa što je moguće manjom količinom zraka. Elementarni C, H i N prevode se u CO_2 , H_2O , N_2 i NO_x pri čemu se oslobođeni plinovi vode preko filtera u balastni cilindar gdje se ta mješavina plinova homogenizira. Detekcija nastalih plinova odvija se tako da uzorak prolazi kroz uređaj

za konstantno doziranje u infracrveni (IR) detekcijski sustav. Sadržaj C i H određuje se na principu neposredne IR apsorpcije gdje se mjeri količina CO_2 , odnosno H_2O . Smjesa izgorivih plinova nošena helijem odvodi se u katalitičku peć (vrući bakar) gdje se NO_x prevodi u NO_2 , a zatim se u kolonama punjenima odgovarajućim kemikalijama uklanjaju CO_2 i vlaga. Mješavina helija i dušika dovodi se u detektor toplinske vodljivosti (TC), gdje se mjeri količina N_2 . Za određivanje S potreban je poseban vanjski modul, koji radi nezavisno od CHN analizatora. Uzorak se u keramičkoj ladici spaljuje u struji kisika, pri čemu nastaje SO_2 . Oslobođeni plin preko kolone ide neposredno u IR ćeliju, a daljnje određivanje je isto kao i kod određivanja sadržaja C i H.

Sadržaj C, H, N i S u uzorcima tla izražen je kao postotak mase svakog elementa na suhu tvar tla. Svaki uzorak analiziran je u triplicatu te su rezultati prikazani kao srednja vrijednost odnosno prikazani kako je navedeno:

- < 0,1 % na 4 decimale;
- od 0,1 do 1 % na tri decimale;
- od 1 do 10 % na dvije decimale;
- 10 % na jednu decimalu.

Izrada kalibracijskog pravca provedena je primjenom standarda EDTA mase od 70 – 250 mg, te je analiza provedena na CHNS analizatoru. Svaka odvaga provedena je u triplicatu. U program računalne podrške upisane su certificirane vrijednosti sadržaja pojedinog elementa na osnovu čega je izračunata masa elemenata u pojedinoj odvazi standarda. Kalibracijski pravac iscrtava se kao ovisnost površine pika o masi analita.

3.3.1.7. Određivanje udjela humusa u tlu bikromatnom metodom

Bikromatnom metodom određen je udio humusa u tlu mokrim spaljivanjem organske tvari s koncentriranom H_2SO_4 i oksidacijom uz $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. U čašu od 300 mL odvagano je $1 (\pm 0.01)$ g tla kojemu je dodano 30 mL 0,33 M otopine $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ i 20 mL koncentrirane H_2SO_4 [³⁴⁵]. Smjesa je ostavljena u sušioniku na temperaturi između 98 i 100 °C tijekom 90 min. Uzorci su nakon toga hlađeni do sobne temperature te je svakom uzorku dodano 80 mL destilirane H_2O . Nakon 24 h provedeno je spektrofotometrijsko mjerenje na valnoj duljini od 585 nm. Dobivene vrijednosti preračunate su na % humusa u tlu.

Za izradu kalibracijskog pravca pripremljeni su radni standardi 10 %-tne glukoze, gdje maseni udio humusa (%) predstavlja apscisu, a apsorbancija ordinatu. Radni standardi pripremljeni su u rasponu od 0 – 2 mL 10 %-tne glukoze koji odgovaraju masenom udjelu od 0 – 80 mg C/g, tj. 0,4 – 8

% C (% humusa = % C $\times$ 1,724; humus sadrži 58 % C, $100/58 = 1,724$) te standardi odgovaraju 0,69 – 13,76 % humusa. Granične vrijednosti za udio humusa u tlu po Gračaninu prikazane su u Tablici 12.

Tablica 12. Granične vrijednosti za humoznost tla po Gračaninu ^[346]

(%) humusa	opskrbljenost tla humusom
< 1	vrlo slabo humozno tlo
1 – 3	slabo humozno tlo
3 – 5	dosta humozno tlo
5 – 10	jako humozno tlo
> 10	vrlo jako humozno tlo

3.3.1.8. Određivanje sastava humusa tla po metodi Kononove i Bjelčikove

Udio huminskih i fulvinskih kiselina određen je prema metodi Kononove i Bjelčikove ^[347]. Prema prethodno određenom udjelu humusnih tvari u tlu vagane su različite mase uzoraka kako je prikazano u Tablici 13.

Tablica 13. Odvage mase tla za analizu huminskih i fulvinskih kiselina prema udjelu humusa (%)

Udio humusa (%)	masa tla (g)
> 10	2,5 – 5
3 – 10	5 – 10
0,5 – 3	10 – 20

Odvagani uzorak tla prenesen je u Erlenmeyerovu tikvicu i preliiven s 300 mL 0,1 M otopine $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ i 0,1 M NaOH te je smjesa promiješana i ostavljena da odstoji 16 – 18 h. Nakon toga smjesa je ponovno dobro promiješana i filtrirana preko dvostrukog filter papira. Bistar filtrat uz zanemarivanje prvih mutnih kapi sakupljen je u novoj tikvici.

3.3.1.8.1. Određivanje ukupnog ugljika u ekstraktu humusnog materijala tla

Iz sakupljenog filtrata izdvojeno je 5 mL kod svjetlijeg, ili 10 mL kod tamnijeg filtrata. Izdvojeni alikvot filtrata prebačen je u tikvicu od 100 mL te mu je dodano 0,5 M H_2SO_4 do pojave mutnoće i taloga (pH = 7). Na vodenoj kupelji sadržaj je isparen do suha te je određivanje ukupnog ugljika provedeno bikromatnom metodom.

3.3.1.8.2. Određivanje ugljika u huminskim kiselinama tla

Određivanje ugljika u huminskim kiselinama provedeno je izdvajanjem 25 mL od tamnijeg filtrata, ili 40 mL od svjetlijeg filtrata u čašu od 100 mL. Izdvojenim alikvotima filtrata dodana je koncentrirana H_2SO_4 do pojave mutnoće i taloga ($\text{pH} \approx 2 - 3$), nakon čega je sadržaj sušen u sušioniku na temperaturi od 100 °C, 30 min. Ohlađeni sadržaj ostavljen je u čaši do idućeg dana poradi taloženja huminskih kiselina. Filtriranje je provedeno preko filter papira „plave vrpce“ koji je navlažen s 0,05 M H_2SO_4 . Nastali talog ispiran je s H_2SO_4 do prestanka pojave žute boje u filtratu. Filtrat je zanemaren, dok je talog otapan vrućom 0,05 M NaOH. Sadržaj je prenesen u odmjernu tikvicu od 100 mL, ohlađen i nadopunjen destiliranom vodom. Izdvojeno je 15 mL filtrata, sadržaj je uparen do suha u sušioniku na temperaturi od 120 °C, 60 min. Ugljik u huminskim kiselinama određen je bikromatnom metodom.

3.3.1.8.3. Određivanje ugljika u fulvinskim kiselinama tla

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

3.3.1.8.4. Priroda građe huminskih kiselina

Sastav, odnosno alifatičnost i aromatičnost ekstrahiranih huminskih kiselina određen je spektrofotometrijski. Izdvojene huminske kiseline smjesom $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ i NaOH (prema metodi Kononove i Bjeličkove) ^[347] spektrofotometrijski su mjerene pri valnim duljinama od 465 i 665 nm. Nakon provedene analize dobivene apsorbancije postavljene su u omjer $E_{465} : E_{665}$ te se tla svrstavaju u razne kategorije kako je prikazano u Tablici 14.

Tablica 14. Kategorije tala prema odnosu omjera apsorbancija mjerenih huminskih kiselina na 465 i 665 nm ($E_{465} : E_{665}$)

Kategorije	Odnos $E_{465} : E_{665}$
Podozno tlo	≈ 5
Tamno sivo šumsko tlo	3,5
Normalni černozem	3 – 3,5
Kestenjavo tlo	3,8 – 4
Sjerezemi	4 – 4,5
Crveno tlo supropa	≈ 5

3.4. Sorpcijsko-desorpcijski procesi acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Metoda koja je korištena za provedbu sorpcijsko-desorpcijskih eksperimenata acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida je standardna „šaržna“ ravnotežna metoda za testiranje sorpcijsko-desorpcijskih procesa mikrozagađivala koja je opisana u OECD (engl. „*The Organisation for Economic Co-operation and Development*“) vodiču br. 106. ^[348].

Kromatografska analiza ostataka insekticida pri sorpcijsko-desorpcijskim procesima provedena je sukladno metodama za određivanje ostataka pesticida u hrani prema ISO normama: HRN EN ISO 12393-1:2013; 12393-2:2013 i 12393-3:2013. Metode su razvijene od strane proizvođača instrumenata za spektrometriju mase koji se koriste u biomedicini i zaštiti okoliša „AB SCIEX“ kao metode za određivanje 203 pesticida (RUO-MKT-08-0918-A; Experimental Conditions for the Extraction and Analysis of 203 Pesticides from Food Samples; September, 2013).

Temeljne standardne otopine acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida (1000 µg/mL) pripremljene su njihovim otapanjem u acetonitrilu neposredno prije miješanja s tlom te ih se čuvalo zatvorene na tamnom mjestu na 4 °C. Iz temeljnih standardnih otopina pripremljena su razrjeđenja u koncentracijama od 0,1 do 25 µg/mL. Za razrjeđivanje je korištena 0,01 M otopina CaCl₂ koja je korištena kao pozadinski elektrolit za održavanje konstantne ionske jakosti i za poticanje flokulacije, kako bi se smanjio gubitak sorbensa tijekom dekantiranja.

3.4.1. Provedba kinetičkih procesa sorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Kinetički procesi provedeni su se poradi utvrđivanja vremena za postizanje ravnotežnog stanja. Ispitivanje kinetike sorpcije odabranih insekticida provedeno je u triplicatima na način da se pripremi otopine insekticida koncentracija 30 mg/L te izvagalo 5 (±0,01) g svakog tla. Smjesa od 25 mL svakog insekticida zajedno s tlom stavljena je u polipropilenske kivete za centrifugiranje od 50 mL te je sadržaj dobro promiješan. Ovako pripremljene smjese miješane su na horizontalnoj tresilici pri 120 okr/min 96 h na temperaturi eksperimenta poradi postizanja ravnotežnog stanja. U vremenskim intervalima (vremenski intervali izuzimanja suspenzije određeni su prethodno provedenim „pilot“ pokusom) od 0,25; 0,5; 1; 3; 6; 12; 24; 48 i 96 h izuzeto je po 0,25 mL suspenzije za analizu ostataka insekticida. Izuzeta suspenzija je centrifugirana 3 min na 4000 okr/min, svaki supernatant je filtriran kroz membranski filter (Millipore filter veličine pora membrane od 0,22 µm, Merck, Darmstadt, Njemačka), te je nadoknađen gubitak s 0,01 M CaCl₂. Nakon filtracije vodena faza je analizirana HPLC-MS/MS analitičkom tehnikom. Za kontrolu gubitaka insekticida su korišteni kontrolni uzorci koji nisu sadržavali otopine insekticida nego samo tlo te kontrolni uzorci bez tla, ali s dodatkom insekticida kako

bi se izbjegla moguća sorpcija na filterima ili centrifugalnim epruvetama, razgradnja i isparavanje tijekom eksperimenta. Kontrolni uzorci korišteni su za svaku seriju eksperimenata.

Masa insekticida sorbiranog na tlo u bilo kojem trenutku eksperimenta ($\Delta t_n = t_n - t_{n-1}$) za sorpcijsko kinetičke eksperimente izračunata je prema izrazu (8):

$$m_s^{\text{sor}}(\Delta t_n) = m_m^{\text{sor}}(t_{n-1}) \cdot \left(\frac{V_0 - (n-2) \cdot v_a^A}{v_a^A} \right) - m_m^{\text{sor}}(t_n) \cdot \left(\frac{V_0 - (n-1) \cdot v_a^A}{v_a^A} \right) \quad (8)$$

U izrazu (8) su:

$m_s^{\text{sor}}(\Delta t_n)$ – masa insekticida sorbiranog tijekom vremenskih intervala (Δt_n);

$m_m^{\text{sor}}(t_n)$ – masa sorbiranog insekticida izmjerenog u alikvotu (v_a^A) u vremenu (t_i);

V_0 – početni volumen otopine insekticida.

3.4.2. Provedba kinetičkih procesa desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Nakon provedenog eksperimenta kinetike sorpcije odabranih insekticida u tlu provedeno je ispitivanje procesa kinetike desorpcije. Proces desorpcije proveden je klasičnom metodom dekantiranja-dopunjavanja odnosno sav volumen insekticidne otopine nakon provedbe 96 h sorpcijskih eksperimenata zamijenjen je s 25 mL 0,1 M otopine CaCl_2 . Smjesa je ponovno miješana na rotacijskoj miješalici te je u vremenskim intervalima od 0,25; 0,5; 1; 3; 6; 12; 24; 48 i 96 h izuzeto po 0,25 mL suspenzije. Alikvot je centrifugiran i profiltriran kao i kod procesa sorpcije i analiziran na HPLC-MS/MS analitičkoj tehnici.

Masa insekticida desorbiranog s tla tijekom svakog vremenskog intervala ($\Delta t_t = t_n - t_{n-1}$) računa se prema izrazima (9) i (10):

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_n) = \left[m_m^{\text{des}}(t_n) \cdot \left(\frac{V_T}{v_a^D} \right) - m_{\text{aq}}^A \left(\frac{V_T - (n-1) \cdot v_a^D}{V_T} \right) - \sum_{i=1, n \neq 1}^{n-1} \left(\frac{(V_T - (n-i) \cdot v_a^D)}{V_T} \cdot m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_i) \right) \right] \quad (9)$$

$$m_s^{\text{des}}(t_n) = m_s^{\text{sor}}(\text{eq}) - \sum_{i=1, n \neq 1}^n m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_i) \quad (10)$$

$$V_T = V_0 - \sum_{i=1}^n v_a^A(i) \quad (11)$$

U izrazima (9, 10 i 11) su :

$m_s^{\text{des}}(\Delta t_n)$ – masa insekticida preostalog sorbiranog u tlu nakon vremenskog intervala t_n ;

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\Delta t_n)$ – masa insekticida desorbiranog za vrijeme vremenskog intervala Δt_i ;

$m_m^{\text{des}}(t_n)$ – masa desorbiranog insekticida izmjerena u alikvotu v_a^D u vremenu t_n ;

V_T – ukupni volumen vodene faze;

m_{aq}^A – masa insekticida preostala nakon sorpcijske ravnoteže.

3.4.3. Provedba ravnotežnih procesa sorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Za eksperimente ravnotežnih procesa sorpcije pripremljeno je osam otopina svakog insekticida u koncentracijskom rasponu od 0,1 do 25 mg/L te je 25 mL pojedine otopine insekticida dodano u polipropilenske kivete za centrifugiranje od 50 mL u kojima se nalazila odvaga tla od 5 ($\pm 0,01$) g. Smjesa otopine insekticida i tla dobro je promiješana i uravnotežavana na rotacijskoj mješalici 96 h (vremenskom intervalu utvrđenom kinetičkim testiranjem) na temperaturi eksperimenta. Nakon 96 h izuzeto je 0,25 mL suspenzije, nakon čega je slijedilo centrifugiranje, filtriranje i analiza ostataka insekticida HPLC-MS/MS analitičkom tehnikom. Eksperimenti ravnotežnih procesa sorpcije provedeni su također u triplikatima. Za svaku seriju eksperimenta, tj. za kontrolu gubitaka insekticida korišteni su kontrolni uzorci, kontrola koja ne sadrži otopine insekticida, nego samo tlo te kontrola bez tla, ali s dodatkom insekticida kako bi se uzela u obzir moguća sorpcija na filterima ili centrifugalnim epruvetama, razgradnja i isparavanje tijekom eksperimenta.

Sorbirana količina insekticida u tlu pri sorpcijskoj ravnoteži računa se prema izrazu (12)

$$q_s^{\text{sor}}(\text{eq}) = \frac{m_s^{\text{sor}}(\text{eq})}{m_{\text{tla}}} = \frac{[\gamma_0 - \gamma_{\text{aq}}^{\text{sor}}(\text{eq})] \cdot V_0}{m_{\text{tla}}} \quad (12)$$

U izrazu (12) su:

$q_s^{\text{sor}}(\text{eq})$ – udio sorbiranog insekticida u tlu pri sorpcijskoj ravnoteži (mg/kg);

$\gamma_{\text{aq}}^{\text{sor}}(\text{eq})$ – masena koncentracija insekticida u otopini pri sorpcijskoj ravnoteži (mg/L);

$m_s^{\text{sor}}(\text{eq})$ – masa insekticida sorbiranog u tlu pri sorpcijskoj ravnoteži (mg);

V_0 – početni volumen insekticidne otopine u kontaktu s tlom (L).

3.4.4. Provedba ravnotežnih procesa desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Eksperimenti ravnotežnih procesa desorpcije odabranih insekticida u tlu provedeni su nakon sorpcijskih procesa. Cjelokupna vodena otopina insekticida u ravnoteži s krutom fazom zamijenjena je sa svježom otopinom 0,01 M CaCl_2 jednakog volumena (25 mL). Ovako pripremljeni uzorci dobro su

promiješani te uravnotežavani na rotacijskoj mješalici 96 h na temperaturi eksperimenta. Nakon toga provedeno je centrifugiranje, filtriranje te analiza uzoraka HPLC-MS/MS analitičkom tehnikom. Udio insekticida preostalog sorbiranog na čestice tla računa se kao razlika između početnog sorbiranog udjela i desorbiranog udjela.

Količina preostalog sorbiranog insekticida u tlu pri desorpcijskoj ravnoteži računa se prema izrazu (13)

$$q_s^{\text{des}}(\text{eq}) = \frac{m_s^{\text{sor}}(\text{eq}) - m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})}{m_{\text{tla}}} \quad (13)$$

Ukupnu masu insekticida desorbiranog iz tla pri desorpcijskoj ravnoteži izračunava se prema izrazu (14).

$$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq}) = m_{\text{m}}^{\text{des}}(\text{eq}) \cdot \frac{V_0}{V_{\text{r}}^{\text{F}}} - m_{\text{aq}}^{\text{A}} \quad (14)$$

$$m_{\text{aq}}^{\text{A}}(\text{eq}) = m_{\text{aq}}^{\text{sor}}(\text{eq}) \cdot \left(\frac{V_0 - V_{\text{R}}}{V_0} \right) \quad (15)$$

U izrazima (13, 14 i 15) su:

$q_s^{\text{des}}(\text{eq})$ – sadržaj preostalog sorbiranog insekticida u tlu pri desorpcijskoj ravnoteži (mg/kg);

m_{eq}^{A} – masa insekticida pri sorpcijskoj ravnoteži zaostala zbog nepotpune nadoknade volumena (mg);

$m_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})$ – ukupna masa insekticida desorbiranog iz tla pri desorpcijskoj ravnoteži (mg);

$m_{\text{m}}^{\text{des}}(\text{eq})$ – masa insekticida određena analitički u vodenoj fazi pri desorpcijskoj ravnoteži (mg);

V_{r}^{F} – volumen otopine uzete za analizu pri desorpcijskoj ravnoteži (mL);

V_{R} – volumen supernatanta koji je izuzet nakon postizanja sorpcijske ravnoteže i zamijenjen istim volumenom 0,01 M CaCl_2 (mL).

3.4.5. Kromatografska analiza acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida

3.4.5.1. Uvjeti rada instrumenta HPLC

Ostaci insekticida acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida nakon provedenih eksperimenata kinetičkih i ravnotežnih procesa sorpcije i desorpcije analizirani su na vezanom sustavu tekućinske kromatografije i spektrometrije masa (HPLC-MS/MS). Insekticidi su razdvajani na Phenomenex Kinetex kromatografskoj koloni karakteristika 2,6 μm ; 100 Å; 100 x 2,1 mm. Kromatografska analiza

insekticida je provedena uz primjenu pokretne faze A: 90 % H₂O, 10 % CH₃OH + 5 mM HCOONH₄), i pokretne faze B: 10 % H₂O, 90 % CH₃OH + 5 mM HCOONH₄) prema programu prikazanim u Tablici 15. Nakon stabilizacije (30 min na 40 °C) kada se pokretne faze u omjeru 50:50 (V/V) propuštaju kroz kolonu provedena je kromatografska analiza insekticida gradijentnim eluiranjem. Protok pokretne faze kroz kolonu bio je 0,4 mL/min. Ukupno vrijeme kromatografske analize trajalo je 20 min. Pomoću automatskog uzorkivača u tok pokretne faze uneseno je 30 µL uzorka. Pod navedenim kromatografskim uvjetima, vremena zadržavanja acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida iznosila su 6,05; 6,90 i 5,74 min. Za obradu kromatograma korištena je računalna podrška Analyst® 1.6.1. (AB Sciex, Framingham, MA, SAD).

Tablica 15. Gradijentni program pokretnih faza za kromatografsko razdvajanje insekticida

Vrijeme (min)	Pokretna faza A (%)	Pokretna faza B (%)
0 – 1	98	2
1 – 15	98	2
15 – 18	2	98
18 – 18,05	2	98
18,05 – 20	98	2
20	98	2

Sukladno zahtjevima protokola „SANCO – 12571“ [349] provedena je validacija kromatografske metode analize acetamiprida i tiakloprida na NZZJZ PGŽ dok je validacija metode analize imidakloprida provedena na Zavodu za medicinsku kemiju, biokemiju i kliničku kemiju Medicinskog fakulteta Sveučilišta u Rijeci. Obuhvaćeni su slijedeći parametri validacije: specifičnost/selektivnost, linearnost i koncentracijsko radno područje, granice dokazivanja i određivanja, točnost, preciznost i izdržljivost.

3.4.5.1.1. Uvjeti rada instrumenta MS/MS (detektor AB SCIEX 4500 QTRAP)

Detekcija analiziranih insekticida provedena je kvadrupolnim masenim spektrometrom s ionizacijom elektroraspršenja (ESI) u radu s pozitivnim ionskim modom. Uvjeti rada detektora prikazani su u Tablici 15. Povjerenje u analitičke rezultate omogućuje biblioteka spektralnih masa za identifikaciju spojeva (Enhanced Product Ion (EPI) AB Sciex, Framingham, Massachusetts, SAD) koja značajno smanjuje rizik od lažno pozitivnih rezultata. Prikupljanje podataka u načinu praćenja više reakcija (MRM) optimizirano je nakon izravne infuzije svake pojedinačne standardne otopine u detektor. Stoga su odabrana dva ionska prijelaza za svaki spoj, kvantifikator i kvalifikator MRM.

Praćena su dva fragmenta analiziranih insekticida, od kojih je fragment s intenzivnijim pikom korišten za kvantifikaciju, dok je drugi pik korišten za potvrdu. Ionski prijelazi za oba insekticida, zajedno s potencijalom deklasterizacije (DP), energijom sudara (CE), izlaznim potencijalom (EP) i ulaznim potencijalom kolizijske ćelije (CEP), navedeni su u Tablici 16. Napon ionizacije optimiziran je na 5500 V, temperatura izvora iona postavljena je na 400 °C, a tlakovi raspršenih plinova 1 i 2 izvora bili su 50 odnosno 55 psi.

Tablica 16. MS/MS uvjeti i MRM prijelazi prekursora/produktnih iona analita

Analit	Q1 (m/z)	Q3 (m/z)	Rt (min)	CE (V)	DP (V)	EP (V)	CXP (V)
Acetamiprid	223,2	126,1*	6,05	39,0	50,0	10,0	10,0
	223,2	99,1	6,05	67,0	50,0	10,0	10,0
Imidakloprid	256,2	209,0*	4,74	44,0	50,0	10,0	10,0
	256,2	175, 2	4,74	44,0	50,0	10,0	10,0
Tiakloprid	253,1	126,1*	6,90	29,0	50,0	10,0	10,0
	253,1	99,1	6,90	57,0	50,0	10,0	10,0

* – prijelazi koji se koriste u kvantifikaciji; Q – kvadrupol filtera masa; Rt (engl. „retention time“) – vrijeme zadržavanja analita na koloni; DP (engl. “declustering potential”) – potencijal deklasterizacije; CXP (engl. “collision cell exit potential”) – napon u izlaznom dijelu kolizijske ćelije; CE (engl. “collision energy”) – energija kolizije; EP (engl. “exit potential”) – izlazni potencijal.

3.4.5.2. Izrada kalibracijskog pravca

Identifikacija i obrada podataka ostataka insekticida napravljena je pomoću programske podrške Analyst® 1.6.1 (AB Sciex, Framingham, MA, SAD). Poradi postizanja linearnosti, kalibracijski pravci acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida izvedeni su na šest različitih koncentracija (od 1 do 100 ng/mL) u tri replike. Linearna regresija i regresijski koeficijenti (R^2) kalibracijskih pravaca bili su $R^2 > 0,9999$. Prije svakog niza uzoraka napravljen je kalibracijski pravac. U svakoj sekvenci uzoraka za analizu na početku, u sredini i na kraju sekvence nalazio se standard insekticida kako bi se utvrdilo postoji li eventualno odstupanje u intenzitetu analita. Ako su odstupanja u točnosti bila veća od 20 %, tada je izvršena korekcija za te uzorke u sekvenci. Pošto nije bilo pripreme uzorka (ekstrakcije), izravno su analizirani analiti u uzorku te je provjerena točnost prethodno pripremljenih otopina insekticida (6 uzoraka u koncentraciji od 50 ng/mL), koja je bila u rasponu od 94 do 106 % za acetamiprid (RSD = 5 %), od 97 do 104 % za tiakloprid (RSD = 3,2 %) i od 95 do 102 % za imidakloprid (RSD = 3,5 %). Granica kvantifikacije (LOQ) bila je 0,1 ng/mL ili niža za sve insekticide, što omogućuje razrjeđivanje ekstrakata uzorka i smanjenje učinaka matrice. Granica detekcije (LOD), bila je 0,03 ng/mL za acetamiprid, 0,024 ng/mL za tiakloprid i 0,028 ng/mL za imidakloprid. Kako bi koncentracije

ispitivanih insekticida bile u validiranom mjernom području, uzorci su razrijeđeni (faktori razrjeđenja 10 i 50 do 1000 μL konačnog volumena).

3.4.6. Matematički modeli za opisivanje kinetičkih i ravnotežnih sorpcijsko-desorpcijskih procesa

Za objašnjenje kinetike sorpcije i desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u istraživanju korištena su četiri matematička modela:

3.4.6.1. Lagergrenov model pseudo-prvog reda (engl. „Pseudo-First Order Model“, PFOM)

PFOM model pretpostavlja da se procesi sorpcije i desorpcije mikrozagađivala odvijaju u koloidima tla mehanizmom kinetike prvog reda, a prikazan je diferencijalnom jednačinom (16):

$$\frac{dq_t^{\text{sor}}}{dt} = k_1(q_{\text{eq}}^{\text{sor}} - q_t^{\text{sor}}) \quad (16)$$

U izrazu (16) su:

$q_{\text{eq}}^{\text{sor}}$ i q_t^{sor} – količina insekticida sorbirana pri ravnotežnom stanju sorpcije (mg/kg) i količina insekticida na površini sorbenta pri određenom vremenu (mg/kg);

k_1 – konstanta brzine reakcije prvog reda ($1/\text{h}$).

Integriranjem izraza (16) pod pretpostavkom da je: $q_t^{\text{sor}} = 0$ pri $t = 0$ i $q_t^{\text{sor}} = q_{\text{eq}}^{\text{sor}}$ pri $t = t$ prelazi u izraz (17).

$$q_t^{\text{sor}} = q_{\text{eq}}^{\text{sor}}(1 - e^{-k_1 t}) \quad (17)$$

Proces desorpcije insekticida u tlu prema PFOM-u prikazan je izrazom (18).

$$-\frac{dq_t^{\text{des}}}{dt} = k_1(q_t^{\text{des}} - q_{\text{eq}}^{\text{des}}) \quad (18)$$

U izrazu (18) je:

$q_{\text{eq}}^{\text{des}}$ – količina insekticida sorbirana pri ravnotežnom stanju desorpcije (mg/kg);

q_t^{des} – količina insekticida na površini tla pri određenom vremenu (mg/kg).

Integriranjem izraza (18) pod pretpostavkom da je: $q_t^{\text{des}} = q_{\text{eq}}^{\text{des}}$ pri $t = 0$ dobiva se izraz (19).

$$q_t^{\text{des}} = q_{\text{eq}}^{\text{des}} + (q_{\text{eq}}^{\text{sor}} - q_{\text{eq}}^{\text{des}})e^{-k_1 t} \quad (19)$$

3.4.6.2. Elovichev model (engl. „Elovich's Model“, EM)

Elovich-ev model (EM) pretpostavlja da se kinetika procesa sorpcije i desorpcije odvija u dvije faze, prvu karakterizira brzo kretanje mikrozagađivala do najpristupačnijih dijelova tla kao sorbensa, dok je druga sporija reakcija, difuzija čestica mikrozagađivala u/na mikroporama tla ^[350]. EM uzima u obzir da su površine sorbensa heterogene te da na kinetičku reakciju pri niskoj pokrivenosti sorbensa ne utječu desorpcija niti interakcije između sorbiranih molekula ^[220].

Proces sorpcije predstavljen EM-om prikazan je izrazom (20).

$$\frac{dq_t^{\text{sor}}}{dt} = X e^{-Y q_t^{\text{sor}}} \quad (20)$$

U izrazu (20) su:

q_t^{sor} – količina insekticida na površini tla pri određenom vremenu (mg/kg);

X i Y – empirijske konstante.

Konstanta X izravno je povezana s brzinom prve faze reakcije procesa sorpcije/desorpcije i ukazuje na moguća odstupanja promjene brzine od eksponencijalnog zakona, dok konstanta Y predviđa da brzina reakcije slijedi kinetiku prvog reda kroz cijelo vrijeme procesa.

Pod pretpostavkom da je $dq_t^{\text{sor}} = 0$ izraz (20) prelazi u novi izraz (21).

$$q_t^{\text{sor}} = \frac{1}{Y} \ln t + \frac{1}{Y} \ln(XY) \quad (21)$$

U linearnom obliku EM-a parametri $[1/Y \ln(XY)]$ i $1/Y$ predstavljaju sorbirane količine insekticida (mg/kg) tijekom brze faze (otprilike do 1. sata reakcije) i sorbirane količine za vrijeme spore faze sorpcijsko/desorpcijskog procesa.

Desorpcijski procesi prikazani su izrazom (22).

$$-\frac{dq_t^{\text{des}}}{dt} = X e^{-Y q_t^{\text{des}}} \quad (22)$$

Integriranjem izraza (22) pod pretpostavkom da je $q_t^{\text{des}} = q_{\text{eq}}^{\text{sor}}$ pri $t = 0$, prelazi u izraz (23).

$$q_t^{\text{des}} = q_{\text{eq}}^{\text{sor}} - \frac{1}{Y} \ln t + \frac{1}{Y} \ln(XY) \quad (23)$$

3.4.6.3. Weber-Morrisov model unutar-čestične difuzije (engl. „Weber-Morris intraparticle diffusion model“, WMM)

Weber i Morris predložili su model za modeliranje kinetike sorpcije ograničene unutar-čestičnom difuzijom ^[351], WMM pretpostavlja da procesi sorpcije i desorpcije ovise o difuziji na/u matrici tla (difuzija kroz film, površinu i pore) koja predstavlja sorbens, kao i o konvektivnoj difuziji u otopini koja sadrži molekule mikrozađivala.

Sorpcijski procesi prema WMM-u prikazani su izrazom (24)

$$q_t^{\text{sor}} = k_{\text{id}}^{\text{sor}} t^{1/2} + I \quad (24)$$

U izrazu (24) su:

q_t^{sor} – količina insekticida sorbirana po jedinici mase sorbensa u vremenskom periodu t (mg/kg);

$k_{\text{id}}^{\text{sor}}$ – konstanta brzine difuzije unutar čestica (mg/(kg h^{1/2});

I – presjek funkcije (mg/kg) određuje utjecaj graničnog sloja na sorpciju.

Desorpcijski procesi prikazani su izrazom (25)

$$q_t^{\text{des}} = -k_{\text{id}}^{\text{des}} t^{1/2} - I \quad (25)$$

3.4.6.4. Bifazni model kinetike prvog reda (engl. „The two-site model“, TSM)

Bifazni model kinetike prvog reda (TSM) temelji se na pretpostavci da mikrozađivalo reagira s komponentama tla različitim brzinama i intenzitetom ^[352–354]. TSM teoretski dijeli medij tla u dvije domene gdje je prva domena procesa sorpcije/desorpcije trenutna, dok je druga ovisna o vremenu. Proces sorpcije opisan je izrazom (26):

$$\frac{dq_t^{\text{sor}}}{dt} = k_1(q_{1\text{eq}}^{\text{sor}} - q_{1t}^{\text{sor}}) + k_2(q_{2\text{eq}}^{\text{sor}} - q_{2t}^{\text{sor}}) \quad (26)$$

U izrazu (26) su:

q_{1t}^{sor} i q_{2t}^{sor} – količine sorbiranih insekticida u dvije domene tla u vremenu t (mg/kg);

k_1 i k_2 – konstante prvog reda (1/h).

U ravnotežnom stanju vrijedi $q_{eq}^{sor} = q_{1eq}^{sor} + q_{2eq}^{sor}$ te integriranjem izraz (26) prelazi u izraz (27):

$$q_t^{sor} = q_{1t}^{sor}(1 - e^{-k_1 t}) + q_{2t}^{sor}(1 - e^{-k_2 t}) \quad (27)$$

Desorpcijski procesi prikazani su izrazom (28):

$$-\frac{dq_t^{des}}{dt} = k_1(q_{1t}^{des} - q_{1eq}^{des}) + k_2(q_{2t}^{des} - q_{2eq}^{des}) \quad (28)$$

U izrazu (28) su:

q_{1t}^{des} i q_{2t}^{des} – količine insekticida na površini tla u određenom vremenu (mg/kg).

Integriranjem izraz (28) prelazi u izraz (29):

$$q_t^{des} = q_{eq}^{des} + q_{1t}^{des}e^{-k_1 t} + q_{2t}^{des}e^{-k_2 t} \quad (29)$$

U izrazu (29) je:

q_{eq}^{des} – količina sorbiranog insekticida u desorpcijskoj ravnoteži (mg/kg).

Rezultati ravnotežnih procesa sorpcije i desorpcije prikazani su sorpcijskim izotermama tj. matematičkim modelima teorijske ili empirijske prirode koje opisuju ovisnost sorbirane količine tvari vezane po jedinici mase sorbensa, q_{eq} (mg/kg) i ravnotežne koncentracije sorbata u vodenoj fazi, γ_{eq} (mg/L) uz konstantnu temperaturu. U ovom istraživanju korištene su: Freundlich-ova, Langmuir-ova i Temkin-ova izoterma.

3.4.6.5. Freundlich-ova izoterma

Freundlich-ova izoterma opisuje neidealnu reverzibilnu kemisorpciju i nije ograničena na formiranje monosloja kao što je slučaj kod Langmuir-ove izoterme. Predložio ju je njemački kemičar Herbert Freundlich. Freundlich-ove izoterme uočavaju se kada se sorpcija odvija na heterogenim površinama, nelinearne su, sorpcija se smanjuje povećanjem koncentracije. Koeficijenti (K_F i $1/n$) u Freundlich-ovoj sorpcijskoj ili desorpcijskoj izotermi mogu se odrediti direktnom nelinearnom regresijom eksperimentalnih podataka prema izrazu (30)

$$q^{sor/des} = K_F^{sor/des} \gamma_{eq}^{1/n} \quad (30)$$

U izrazu (30) su:

$q^{sor/des}$ – sorbirana količina insekticida/masa tla (mg/kg);

γ_{eq} – ravnotežna koncentracija insekticida u otopini (mg/L);

$K_F^{sor/des}$ i $1/n$ – Freundlich-ove konstante koje se odnose na relativni kapacitet odnosno intenzitet sorpcije.

3.4.6.6. Langmuir-ova izoterma

Langmuir-ova sorpcijska izoterma koja je prvotno bila dizajnirana za opisivanje sorpcije plina na krutu fazu koristi se i za kvantificiranje sorpcijskog kapaciteta različitih mikrozagađivala među kojima su i pesticidi [355]. Irwing Langmuir, dao je fizikalno i matematičko objašnjenje sorpcije i interpretaciju ove izoterme. Langmuir-ova izoterma opisuje sorpciju na homogenoj površini s maksimalno sorbiranom količinom molekula u monosloju i to debljine jednake dimenziji jedne molekule bez bočnih interakcija. Pri tome je brzina sorpcije razmjerna nepokrivenoj površini sorbensa, a brzina desorpcije površini koja je već pokrivena monomolekularnim slojem. Langmuir-ov model pretpostavlja da se površina sorbensa sastoji od određenog broja uniformnih aktivnih mjesta proporcionalnih površini na kojoj se može sorbirati samo jedna molekula te da nema migracije sorbata u ravlini sorbensa. Prema tome energija sorpcije je ravnomjerna površini sorbensa i neovisna o stupnju pokrivenosti površine. Također, sorpcija je lokalizirana na mjestima preostalih sorbiranih molekula do njihove desorpcije. Desorpcija se događa iz razloga što sorbirane molekule dobiju toliku energiju da se mogu ponovo vratiti u plinovito stanje ili otopinu te da se desorbiraju. Nakon nekog određenog vremena postiže se ravnoteža, tj. broj molekula koje se sorbiraju jednak je broju molekula koje se desorbiraju. Za ravnotežno stanje, kad je brzina sorpcije jednaka brzini desorpcije koristi se izraz (31).

$$q^{sor/des} = \frac{q_{max}^{sor/des} K_L^{sor/des} \gamma_{eq}}{1 + K_L^{sor/des} \gamma_{eq}} \quad (31)$$

U izrazu (31) su:

$q^{sor/des}$ – sorbirana količina insekticida/masa tla u ravnoteži (mg/kg);

q_{max} – maksimalni sorpcijski kapacitet tla za formiranje monosloja (mg/kg);

γ_{eq} – ravnotežna koncentracija insekticida u otopini (mg/L);

K_L – Langmuir-ova konstanta koja ovisi o entalpiji sorpcije (L/mg).

3.4.6.7. Temkin-ova izoterma

Temkin-ova izoterma sadrži čimbenik koji eksplicitno uzima u obzir sorbat-sorbens interakcije, zanemarujući ekstremno nisku i visoku vrijednost koncentracija. Dakle, Temkin-ova izoterma vrijedi samo za srednji raspon koncentracija sorbata ^[356]. Ovaj model pretpostavlja da se toplina sorpcije svih molekula u sloju smanjuje linearno s pokrivenošću, a ne logaritamski ^[357]. Temkinova izoterma ukazuje na ujednačenost raspodjele energija vezanja, a prikazuje udio sorbirane količine, q_e u odnosu na prirodni logaritam ravnotežne masene koncentracije, $\ln \gamma_{eq}$, te su konstante određene iz nagiba i presjeka pravca.

Model je prikazan jednadžbom (32) ^[124]:

$$q^{sor/des} = \frac{RT}{b} \ln \left(K_T^{sor/des} \gamma_{eq} \right) \quad (32)$$

Izraz (32) u lineariziranom obliku može se prikazati izrazom (33).

$$q^{sor/des} = B_1 \ln K_T^{sor/des} + B_1 \ln \gamma_{eq} \quad (33)$$

U izrazima (32 i 33) su:

B_1 – konstanta koja određuje karakteristike energije sorpcije/desorpcije (J/mol);

K_T – konstanta veze u ravnotežnom stanju (odgovorna za maksimalnu energiju veze)(L/mg);

b – Temkin-ova konstanta povezana s toplinom sorpcije.

3.4.7. Model ravnotežne raspodjele

Ukupna mjera vezivanja mikrozagađivala za tlo te odnos masenog udjela spoja vezanog za krutu fazu tla i njegove koncentracije u vodenoj fazi u stanju ravnoteže, specifična je za svako tlo i razlikuje se ovisno o dubini tla te je najčešće normalizirana na udio sadržaja organskog ugljika (OC) u tlu. Određuje se prema izrazu ^[288,358]:

$$K_{OC} = \frac{K_F^{sor}}{f_{OC}} \times 100 \quad (34)$$

U izrazu (34) su:

K_F^{sor} – kapacitet sorpcije;

f_{OC} – udio organskog ugljika u tlu (%);

K_{OC} – koeficijent raspodjele organskog mikrozagađivala između vode i organskog ugljika.

Utjecaj K_{OC} na molarnu slobodnu **Gibbsovu energiju**, ΔG (kJ/mol) predstavljen je izrazom (35):

$$\Delta G = -RT \ln K_{OC} \quad (35)$$

U izrazu (35) su:

T – apsolutna temperatura (K);

R – univerzalna plinska konstanta (8,314 J/molK).

3.4.8. Histereza (H)

Koeficijenti histereze H i λ mogu se izračunati koristeći parametre sorpcijskih i desorpcijskih izoterma prikazanih izrazima (36 i 37) [288,359].

$$H = 100 \times \frac{1/n^{\text{des}}}{1/n^{\text{sor}}} \quad (36)$$

$$\lambda = 100 \times \left(\frac{(1/n^{\text{sor}} + 1)}{(1/n^{\text{des}} + 1)} - 1 \right) \quad (37)$$

U izrazu (36 i 37) su:

$1/n^{\text{sor}}$ i $1/n^{\text{des}}$ – Freundlihoivi koeficijenti nelinearnosti koji se koriste za ocjenu heterogenosti energija sorpcijskih mjesta, što je niža vrijednost H to će tlo snažnije sekvstrirati molekulu pesticida.

3.4.9. Statistička analiza podataka

Svi eksperimentalni podaci prikazani su kao srednja vrijednost tri određivanja sa standardnim odstupanjem. Eksperimentalni rezultati sorpcije/desorpcije testirani su primjenom nelinearnih regresijskih modela dostupnim kod programske podrške Wolfram Research Mathematica® V.12.0 (Wolfram Research Co., Champaign, IL, SAD). Kao mjera podudarnosti eksperimentalnih rezultata i rezultata dobivenih modeliranjem korišteni su sljedeći parametri: koeficijent višestruke determinacije (R^2), standardna pogreška modela (SRMSE engl. “*Scaled Root Mean Squared Error*”) i pogreška hi-kvadrat testa (χ^2 test pogreška (%)). Test χ^2 se može koristiti kao najbolji parametar za testiranje prilagodbe jer uključuje stupnjeve slobode za svaki kinetički model na željenoj razini (5 %) i uspoređuje izračunatu vrijednost χ^2 sa standardnom vrijednošću χ^2 . Odgovarajući model trebao bi proći test ako je χ^2 pogreška < 0,05. Model s najmanjom pogreškom (err-%) može se koristiti kao najprikladniji, budući da on opisuje eksperimentalne podatke na najrobusniji način [360].

Minimalna pogreška (err-%) pri kojoj χ^2 test prolazi testiranje može se izračunati prema izrazu (38):

$$\text{err}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{1}{\chi_{\text{tab}}^2} \sum_{i=1}^N \frac{(M_{\text{exp},i} - M_{\text{pred},i})^2}{M_{\text{exp},i}^2}} \quad (38)$$

U izrazu (38) su:

M_{exp} – eksperimentalni podaci;

M_{pred} – podaci dobiveni matematičkim modeliranjem;

$M_{\text{exp},i}$ – srednja vrijednost svih eksperimentalnih podataka;

N – broj mjerenja;

χ_{tab}^2 – tabelarna vrijednost χ^2 za odgovarajuće stupnjeve sloboda ($p = 0,05$).

Deskriptivna statistika i sve ostale statističke analize provedene su računalnim programom Statistica® V. 14.0 (StatSoft, Inc, Tulsa, OK, SAD) na razini značajnosti $p < 0.05$. Utjecaj fizikalno-kemijskih karakteristika tla na parametre sorpcijsko/desorpcijskih procesa dobivenih matematičkih modeliranjem testiran je korelacijskom matricom i višestrukom linearnom regresijom, gdje se utvrdilo kako pojedini čimbenici ili karakteristike tla utječu jedni na druge, također, kako pojedini čimbenik utječe na sorpcijsko/desorpcijski kapacitet odnosno brzinu sorpcijsko/desorpcijskih procesa. Nadalje, kako bi se utvrdio međusobni utjecaj karakteristika tla i parametara sorpcije/desorpcije u analiziranim tlima, kao i sličnosti i korelacije između varijabli, provedena je faktorska analiza temeljena na analizi glavnih komponenti (PCA) na skupnim analitičkim podacima.

4. REZULTATI

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

4.1. Sastav i fizikalno-kemijska svojstva tla

Detaljne fizikalne i kemijske karakteristike uzoraka tla prikazane su u Tablici 17. Najveći udio gline i praha (37,60 %; 31,80 %) te najmanji udio pijeska (30,60 %) od analiziranih tala pronađen je u uzorku tla S4, dok je najmanji udio gline i praha (30,75 %; 26,07 %) te najveći postotak krupnog pijeska pronađen u uzorku tla S1 (43,18 %). Podjelom na frakcije prema Atterbergu na osnovu udjela frakcije gline za analizirane uzorke tla S1 – S4 (30,75 – 37,60 %) i na osnovu sume praha i gline (56,82 – 69,40 %) sva su analizirana tla svrstana u glinaste ilovače, odnosno fino-teksturirana tla. Pjeskovita tla ubrajaju se u grubo teksturirana tla, ilovasta tla u srednje, a glinasta tla u fino teksturirana tla. Ukoliko se primjeni podjela prema Driesenu ^[341] koja uzima u obzir udio gline, prahe i pijeska sva su tla svrstana u pjeskovite glinuše.

Prema klasifikaciji reakcije kiselosti tla (Thun), svi analizirani uzorci tla spadaju u kisela tla (pH 4,94 – 5,29), osim tla S4 (pH = 5,55) koje je slabo kiselo. Nadalje, ocjena reakcije tla prema „Soil Survey Manual“ ubraja uzorak tla S1 u izrazito jako kiselo tlo, uzorci tala S2 i S3 su jako kisela tla te uzorak tla S4 umjereno kiselo tlo ^[143]. Najviše vrijednosti hidrolitičke kiselosti (HK) i kapaciteta kationske izmjene (KIK) utvrđeni su za tlo S1 (13,39 i 60,76 cmol/kg). Sukladno ocjeni KIK-a prema Hazelton i Murphy-u ^[344], svi analizirani uzorci tala imaju vrlo visok kapacitet izmjene kationa (> 40 cmol/kg). U većini poljoprivrednih tala vrijednosti KIK-a kreću se u rasponu od 5 – 200 cmol/kg, najčešće od 15 – 45 cmol/kg tla. Kiselost tla ima važan utjecaj na KIK pa je dokazano da su najniže vrijednosti KIK pri pH rasponu 3,5 – 4 ^[361].

Tlo S1 ima najniži udio gline (30,75 %), ali i najviši iznos udjela ukupnog organskog ugljika (OC; 2,59 %), dok tlo S2 ima najniži sadržaj OC (1,06 %). Na temelju količine OC sva tla se klasificiraju kao slabo humozna (1 – 3 % OC). Dobivene vrijednosti OC u analiziranim tlima unutar su očekivanog raspona za hrvatska poljoprivredna tla (1 – 5 % OC) ^[22,264,362]. Ovaj se rezultat može pripisati mjestu porijekla s kojeg su uzorci tla te činjenici da je tlo S1 šumsko tlo, koje je obično bogatije OC u usporedbi s uobičajenim poljoprivrednim tlima. Analizom postotka C u fulvinskim kiselinama (OC_(Fulv.kis.)) kod analiziranih uzoraka tla, utvrđene su vrijednosti u rasponu od 0,10 – 1,06 %, pri čemu je najnižu vrijednost imao uzorak tla S3, a najvišu vrijednost uzorak S1. Postotak ugljika u huminskim kiselinama (OC_(Hum.kis.)) kretao se u rasponu 0,42 – 0,74 %. Najveća količina OC_(Hum.kis.) pronađena je kod tla S3, a omjer E465/E665 u tlu S1. Omjer H/C pokazuje trend povećanja hidrofilnosti od tla S1 (3,33) do S2 (4,70). Niža vrijednost omjera H/C upućuje na veću količinu aromatskih spojeva i –C=C– veza u ostalim komponentama organske tvari tla. Što je niži omjer H/C, to je veća hidrofobnost. Atomski omjer N/C kretao se od 0,09 do 0,12 za tlo S1 i S2, dok je S/C omjer u svim uzorcima tla bio je gotovo identičan. Visoke vrijednosti N/C ukazuju na visok sadržaj dušika.

Tablica 17. Lokacija, globalni položajni sustav (GPS koordinate) te fizikalna i kemijska svojstva uzoraka tala prikupljenih s lokaliteta Požeško-slavonske županije (područje oko gradova Lipika i Pakraca) i Sisačko-moslavačke županije (područje oko grada Kutine).

Fizikalno-kemijske karakteristike	TLA			
	S1	S2	S3	S4
Lokacija	Pakrac	Lipik	Ploštine	Kutina
GPS koordinate	45°49' N 17°08' E	45°42' N 17°13' E	45°29' N 17°07' E	45°47' N 16°80' E
Teksturne oznake tala	glinasta ilovača	glinasta ilovača	glinasta ilovača	glinasta ilovača
Glina (%)	30,75 (±1,25)	35,26 (±0,86)	36,62 (±0,67)	37,60 (±1,07)
Prah (%)	26,07 (±1,67)	29,28 (±1,02)	31,04 (±0,86)	31,80 (±1,12)
Pijesak (%)	43,18 (±1,12)	35,46 (±0,95)	32,34 (±1,09)	30,60 (±0,67)
pH^(a)	4,94 (±0,11)	5,29 (±0,06)	5,25 (±0,04)	5,55 (±0,04)
HK^(b) (cmol/kg)	13,39 (±1,02)	4,62 (±0,46)	4,59 (±0,44)	6,59 (±0,26)
KIK^(c) (cmol/kg)	60,76 (±4,26)	48,28 (±1,54)	49,76 (±1,91)	49,59 (±1,69)
Ca²⁺ (mg/100 g)	38,9 (±0,6)	25,7 (±1,9)	20,4 (±3,9)	23,0 (±2,9)
Mg²⁺ (mg/100 g)	450,8 (±33,8)	401,1 (±21,6)	447,0 (±34,8)	352,4 (±24,4)
Na⁺ (mg/100 g)	23,4 (±57,2)	30,9 (±4,5)	28,5 (±8,7)	31,5 (±5,4)
K⁺ (mg/100 g)	286,7 (±32,9)	315,1 (±46,4)	240,8 (±29,1)	449,5 (±5,4)
OC^(d) (%)	2,59 (±0,10)	1,06 (±0,15)	1,71 (±0,01)	2,21 (±0,05)
OC_(Hum.kis.)^(e) (%)	0,56 (±0,06)	0,42 (±0,06)	0,74 (±0,14)	0,47 (±0,10)
OC_(Ful.kis.)^(f) (%)	1,06 (±0,08)	0,32 (±0,03)	0,10 (±0,01)	0,70 (±0,03)
N (%)	0,221 (±0,009)	0,128 (±0,002)	0,175 (±0,002)	0,224 (±0,011)
C (%)	2,128 (±0,014)	0,946 (±0,018)	1,283 (±0,005)	1,728 (±0,040)
H (%)	0,595 (±0,005)	0,373 (±0,005)	0,456 (±0,009)	0,492 (±0,014)
S (%)	0,0242 (±0,0011)	0,0128 (±0,0004)	0,0174 (±0,0006)	0,0253 (±0,0008)
O (%)	97,032 (±0,09)	98,540 (±0,13)	98,068 (±0,06)	97,531 (±0,20)
Omjer H/C	3,33 (±0,02)	4,70 (±0,05)	4,24 (±0,07)	3,39 (±0,03)
Omjer N/C	0,089 (±0,004)	0,116 (±0,052)	0,117 (±0,013)	0,111 (±0,023)
Omjer S/C	0,0043 (±0,0003)	0,0051 (±0,0001)	0,0051 (±0,0006)	0,0055 (±0,0002)
Omjer O/C	34,23 (±0,02)	78,31 (±0,06)	57,38 (±0,03)	42,48 (±0,01)
Omjer (N+O)/C	34,32 (±0,06)	78,20 (±0,08)	57,38 (±0,04)	42,37 (±0,05)
Omjer E465/E665	8,20 (±0,31)	5,45 (±0,30)	6,76 (±0,09)	7,19 (±0,15)

^(a) – mjereno u tlu + 0,01 M CaCl₂ (1:2,5; w/V); ^(b) – hidrolitička kiselost; ^(c) – kapacitet izmjene kationa; ^(d) – ukupni organski ugljik; ^(e) – ugljik huminskih kiselina; ^(f) – ugljik fulvinskih kiselina.

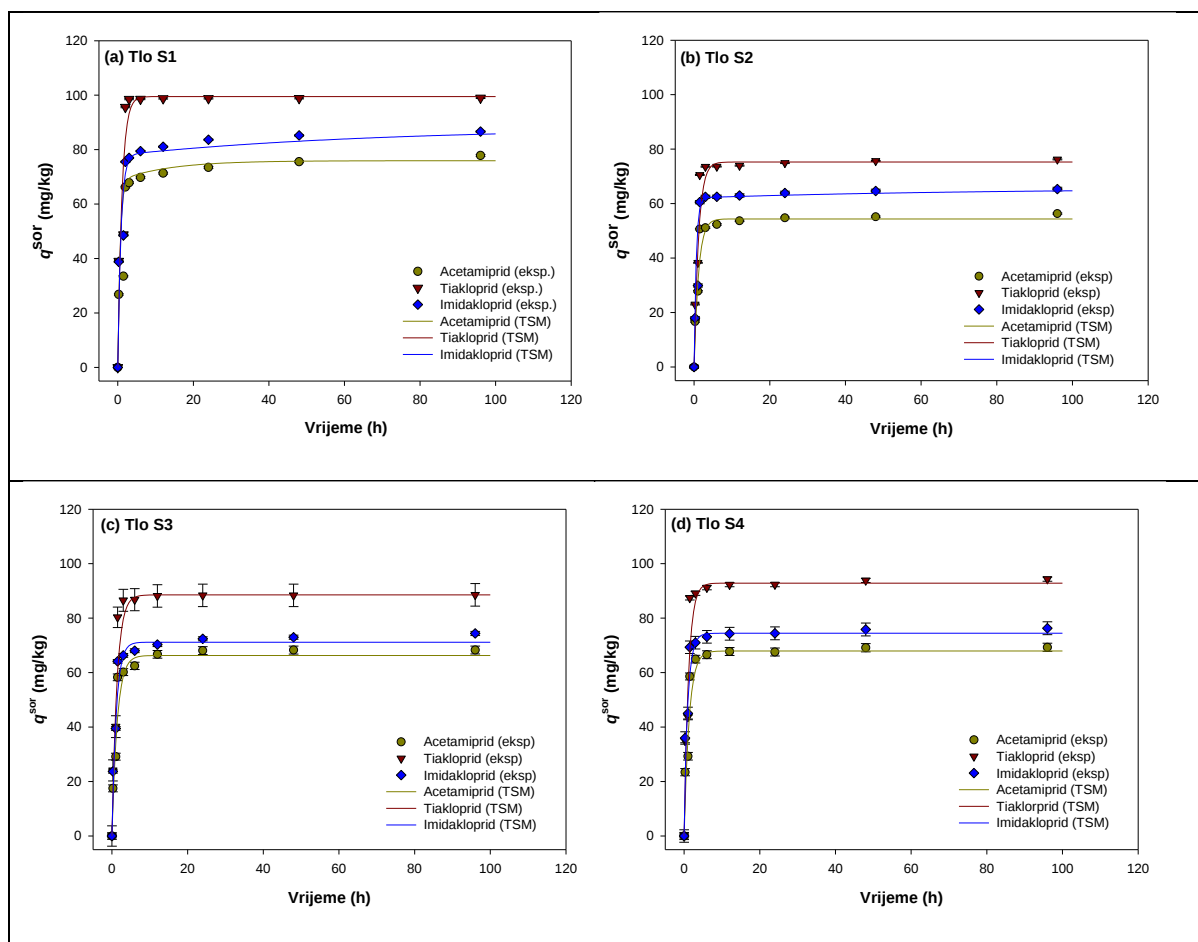
Omjer (N+O)/C, tj. indeks polarnosti koji pokazuje polarnost humusnih tvari, bio je najveći u tlu S2, a najmanji u tlu S1. Omjer E465/E665 je recipročan stupnju kondenzacije organske faze tla, pri čemu vrijednosti ispod 5 označavaju visok stupanj kondenzacije i dominaciju aromatskih spojeva, dok vrijednosti iznad 5 odražavaju prisutnost više alifatskih i niskomolekularnih spojeva. Vrijednosti omjera E465/E665 u svim su tlima bile veće od 5, što ukazuje na umjerenu kondenzaciju i dominaciju niskomolekularnih alifatskih spojeva (fulvinske kiseline) koje su topljivije i aktivnije u širokom rasponu pH tla [8,363]. Smanjivanje vrijednosti omjera E465/E665 ekstrakta tla predstavlja povećanje kondenzacije i aromatičnosti humusnih tvari te posljedično kvalitetniji humus koji sadrži organski materijal u višem stupnju evolucije. Takav humus je teže biorazgradiv te ima manje bočnih lanaca [175].

4.2. Sorpcijsko-desorpcijski procesi acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima

4.2.1. Procjena vremena potrebnog za uspostavljanje sorpcijske ravnoteže

Vrijeme potrebno za uspostavljanje sorpcijske ravnoteže proučavano je tijekom perioda od 96 h (vrijeme od 96 h je prethodno određeno pilot eksperimentom [364] pri koncentraciji od 30 mg/L za sva tri analizirana neonikotinoidea. Kao što se može vidjeti na Slici 26. vrijeme potrebno za postizanje ravnoteže sorpcije acetamiprida i imidakloprida bilo je u širokom rasponu i to od 6,0 do 67,5 h i 5,3 do 95,5 h ovisno o tlu. S druge strane kod tiakloprida ravnoteža je postignuta unutar uskog vremenskog raspona 5,5 – 6,5 h. Uspoređujući vremena za postizanje ravnoteže procesa sorpcije neonikotinoidea u analiziranim tlima također su pronađene razlike, a porast vremena bio je u redoslijedu: tlo S2 (6,0 h) < tlo S4 (6,8 h) < tlo S3 (7,0 h) < tlo S1 (68,0 h) za acetamiprid, tlo S4 (5,3 h) < tlo S3 (5,8 h) < tlo S2 (94,8 h) < tlo S1 (95,5 h) za imidaklopid i za tiaklopid tlo S1 (5,5 h) < tlo S4 (5,8 h) < tlo S2 (6,0 h) < tlo S3 (6,5 h).

Vrijeme potrebno za postizanje ravnoteže sorpcije unutar 24 h zabilježeno je u tlima Gane za acetamiprid, imidaklopid i tiaklopid [248], dok je u ovom istraživanju vrijeme za postizanje ravnoteže tiakloprida bilo značajnije kraće, a imidakloprida (tlo S1 i S2) i acetamiprida (tlo S1) u nekim tlima značajno duže. Isto tako, sorpcijska ravnoteža tiakloprida u mediteranskim semiaridnim tlima postignuta je unutar intervala od 24 h [365]. U pjeskovitim tlima s niskim sadržajem OC, imidaklopid je postigao ravnotežu od približno 4 h [366] što je također znatno kraće nego u ovom istraživanju.



Slika 26. (a – d): Eksperimentalni podaci i teorijske krivulje predstavljene Bifaznim modelom kinetike prvog reda (TSM) za sorpciju acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

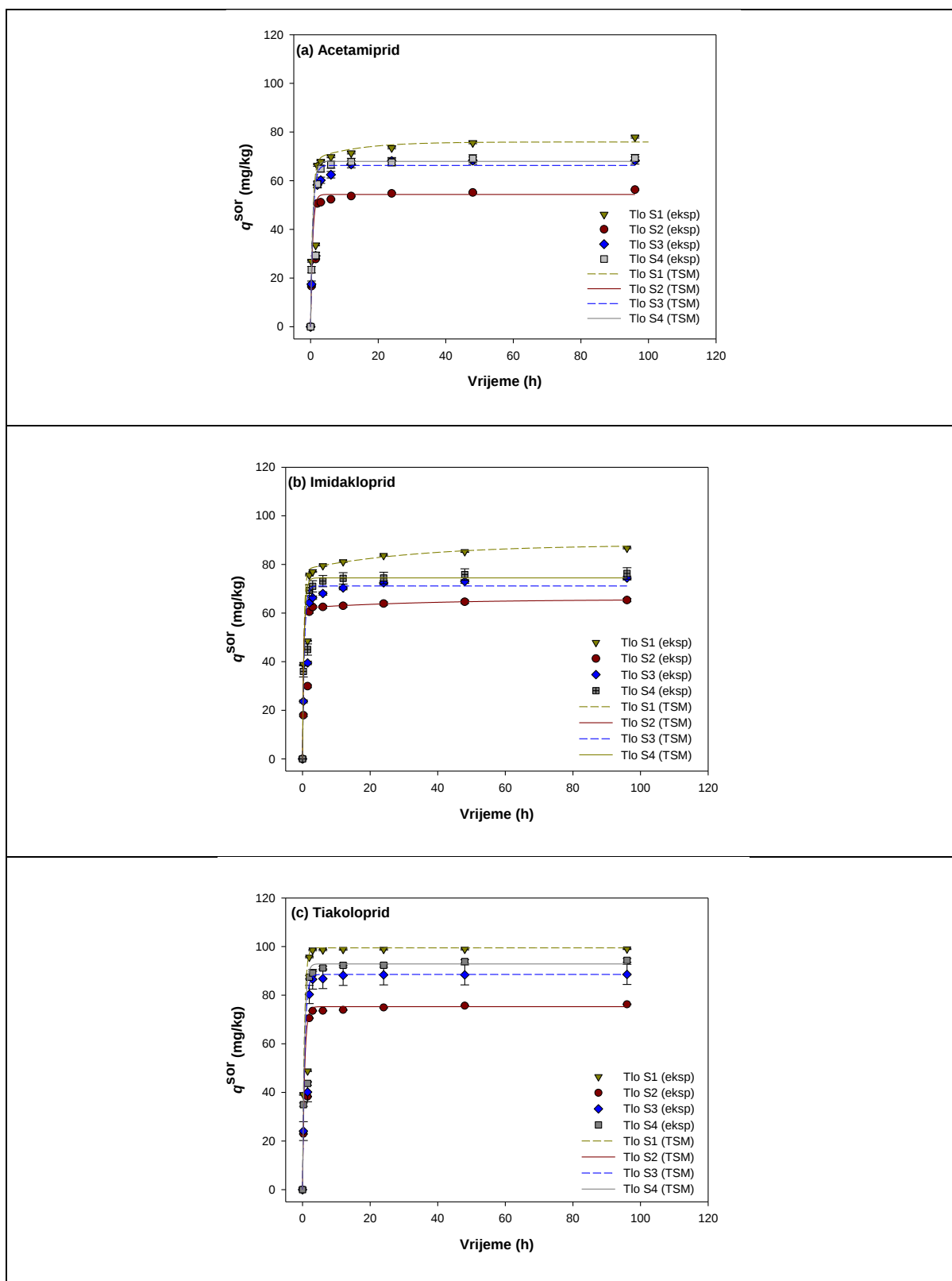
4.2.2. Kinetika sorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Postotak sorpcije acetamiprida općenito je bio nizak i rastao je redom: tlo S2 (37 %) < S3 = S4 (46 %) < S1 (52 %), dok je sorpcija imidakloprida rasla u istom poretku kao i kod acetamiprida, ali je bila jače izražena: S2 (44 %) < S3 (50 %) < S4 (51 %) < S1 (58 %). Tiakloprid je pokazao najjači sorpcijski kapacitet vezivanja u svim analiziranim tlima od svih neonikotinoida s porastom: tlo S2 (50 %) < S3 (59 %) < S4 (62 %) < S1 (66 %). Uspoređujući ove trendove s porastom OC-a (Tablica 17), očito je da je najveći kapacitet sorpcije pretežno kontroliran udjelom OC. Usporedni podaci o postotnom sorpcijskom kapacitetu acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida mogu se naći u literaturi, ali uz neznatna odstupanja koja su najčešće rezultat razlika u tipovima tala i njihovim fizikalno-kemijskim karakteristikama, kao i koncentracijama i fizikalno-kemijskim karakteristikama primjenjenih insekticida. Danky i sur. u studiji o sorpciji acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima s područja Gane na kojima se uzgajao kakaovac pronašli su veću sorpcijsku sposobnost vezivanja tiakloprida (72 %) i imidakloprida (58 %) u usporedbi s acetamipridom (39 %) ^[248]. Ovi postoci

sorpcijskog kapaciteta tiakloprida nešto su viši u usporedbi s našim istraživanjem; međutim, istraživanje je provedeno na različitim tipovima tala (OC u rasponu 1,6 – 4,8 %) i većoj primjenjenoj dozi insekticida (200 µg/kg). Rezultate koji pokazuju veći postotak sorpcije tiakloprida, u usporedbi s acetamipridom, također su dobili Francisco i sur. ^[367].

U svim analiziranim tlima uočen je bifazni proces sorpcije koji se sastoji od početne trenutne faze koja se odvija u prvih nekoliko sati ovisno o insekticidu, nakon čega slijedi sporija faza, koja traje dok se ne postigne ravnotežno stanje (Slika 27.). Analizirana tla sorbiralas mnogo jače tiaklopid i imidaklopid od acetamiprida, s izraženom brзом početnom fazom sorpcije. U prvih 15 min, sorbirano je prosječno 20 % primjenjene doze (150 mg/kg) tiakloprida i 21,3 % imidakloprida, dok je acetamiprid prosječno sorbiran s postotkom od 14,0 % primjenjene doze. Uspoređujući međusobno analizirana tla u prvih 15 min reakcije sorpcije tlo S1 najviše je sorbiralas acetamiprid (17,3 %) i tiaklopid (23,7 %) u odnosu na početnu dozu primjenjenih insekticida, dok je u istom vremenskom periodu najslabija sorpcija bila u tlu S2 (12,2 odnosno 16,9 %). Suprotno tome imidaklopid je najjače sorbiran u brzoz fazi reakcije na tlu S2 (23,9 %), a najslabije na tlu S3 (16,5 %). Analizirajući prosječni sorbirani udio neonikotinoida na analiziranim tlima tijekom prvih 15 min reakcije, ali s obzirom na ukupno sorbirani udio insekticida u 96. h reakcije uočava se različito ponašanje sorpcijskog kapaciteta tla za insekticide. Naime, prosječni sorpcijski kapacitet tala bio je najjači za vezivanje imidakloprida (44,6 %), zatim je opadao preko tiakloprida (34,7 %) do acetamiprida (32,9 %). Tlo 1 je predstavljalo najjači sorpcijski kapacitet za vezivanje acetamiprida (35,3 %) i tiakloprida (37,0 %) dok je imidaklopid najjače sorbiran u tlu S2 (56,6 %) tijekom prvih 15 min reakcije. Najslabije vezivanje svih analiziranih neonikotinoida zabilježeno je na tlu S3 (30,2 – 35,9 %). Rodriguez-Liebana i suradnici ^[365] su u mediteranskim tlima također pronašli značajan kapacitet sorpcije tla za tiaklopid (35 %) u prvih 15 minuta reakcije, dok su Aseperi i sur. ^[137] izvijestili o iznimno visokom postotku sorpcije u tlima Velike Britanije (79 – 82 %) tijekom brze faze reakcije.

Nadalje, sličan trend povećanja kapaciteta sorpcije nastavlja se do prvog sata reakcije, pokazujući još izraženiji porast sorpcije tiakloprida, s prosječno sorbiranih 47,0 % od ukupno primjenjene doze, imidaklopid je prosječno sorbiran 41,2 % dok je kod acetamiprida ovaj postotak bio najniži i iznosio je 32 % od primjenjene doze insekticida. Tlo S1 predstavljalo je najjači sorpcijski kapacitet vezivanja svih neonikotinoida, s time da je intenzitet sorpcije opadao prema redosljedu tiaklopid (54,1 %) > imidaklopid (45,9 %) > acetamiprid (35,8 %). Najniža sorpcija acetamiprida i tiakloprida zabilježena je u tlu S2 (28,7 i 39,8 %), a imidakloprida u tlu S3 (38,1 %). S obzirom na ukupno sorbirani udio insekticida u 96. h reakcije imidaklopid je najjače sorbiran s prosječnom vrijednošću od 66,8 %, dok je sorpcija acetamiprida i tiakloprida bila vrlo sličnih vrijednosti (≈58 %).



Slika 27. Kinetičko testiranje procesa sorpcije a) acetamiprida, b) imidakloprida i c) tiakloprida u analiziranim tlima S1 – S4. Kinetičke krivulje su prikazane Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM). Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

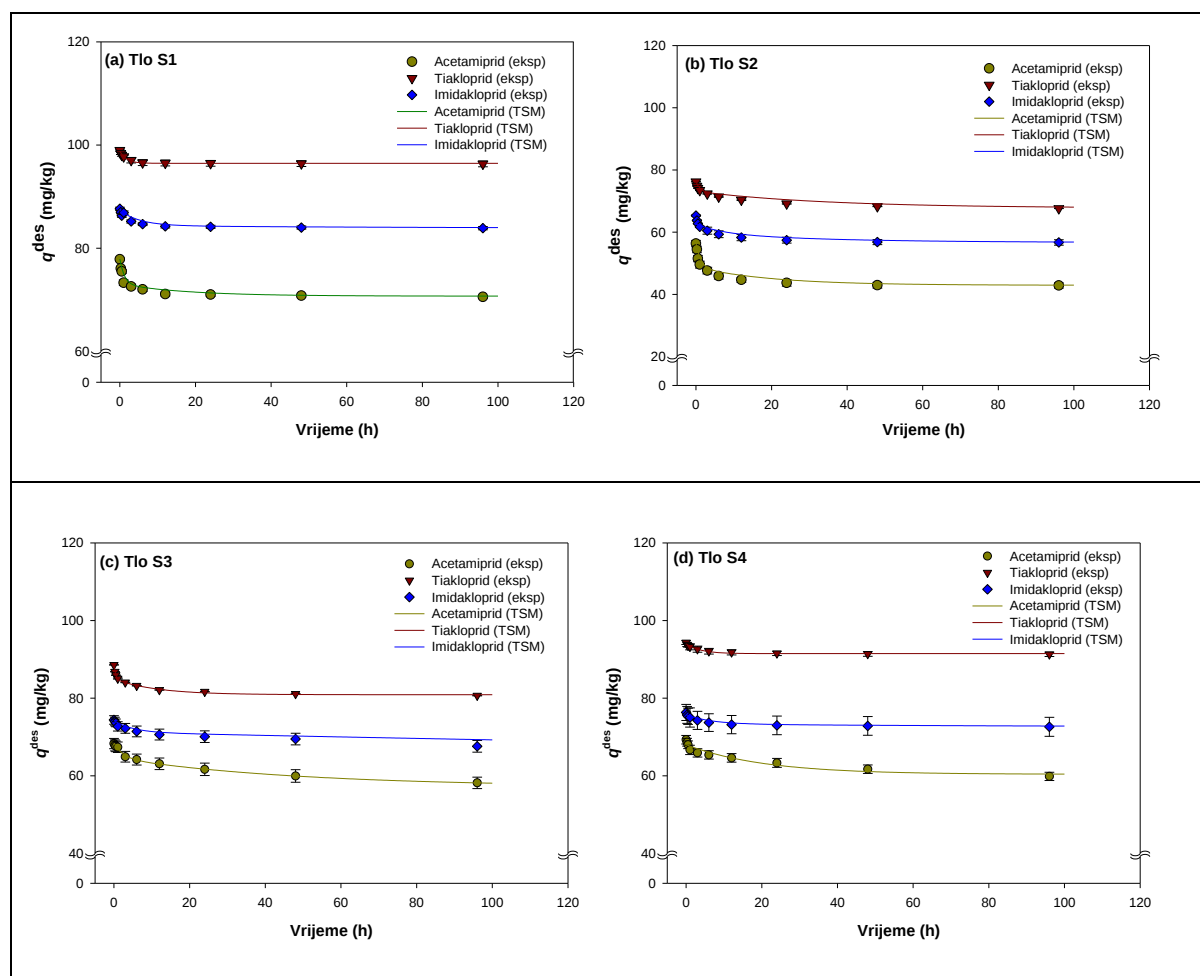
Tlo S1 ponovno je pokazalo najjači kapacitet sorpcije za acetamiprid (73,2 %) i tiakloprid (60,3 %), dok je imidakloprid najjače sorbiran u tlu S2 tijekom 1. h reakcije. Najslabije vezivanje svih neonikotinoida ostvareno je na tlu S3, pri čemu su kapaciteti sorpcije bili u rasponu: acetamiprid (51,3 %) < tiakloprid (53,4 %) < imidakloprid (58,8 %).

Na kraju reakcije u 96. h prosječno je sorbirano 57,4 % tiakloprida, 48,1 % imidakloprida i 42,7 % acetamiprida od ukupno primjenjene doze insekticida. Sva tri neonikotinoida najjače su sorbirana na tlu S1 pri čemu je redoslijed sorpcije bio: tiakloprid (64,2 %) > imidakloprid (56,5 %) > acetamiprid (49,0 %). Tlo S2 predstavljalo je najslabiji sorpcijski kapacitet za sve analizirane insekticide, a na njemu je najviše sorbirano tiakloprida 48,6 %, zatim 42,5 % imidakloprida i najmanje acetamiprida 35,1 %. Izračuni su provedeni na osnovu ukupno primjenjene doze insekticida (150 mg/kg).

4.2.3. Procjena vremena potrebnog za uspostavljanje desorpcijske ravnoteže

Nakon procesa sorpcije proveden je proces desorpcije u vremenskom intervalu od 96 h te su dobiveni rezultati prikazani na Slici 28. Kod procesa desorpcije analiziranih insekticida bilo je potrebno dulje vremensko razdoblje za postizanje ravnotežnih uvjeta, u usporedbi sa sorpcijom, osim za desorpciju imidakloprida u tlima S1 i S2, gdje je vrijeme za postizanje ravnoteže desorpcije bilo približno isto vremenu procesa sorpcije, s vrijednošću ≈ 95 h. Vremena potrebna za postizanje ravnoteže desorpcije acetamiprida također su ovisila o pojedinačnom tlu, a vrijeme se povećavalo redom: tlo S1 (82,0 h) < tlo S2 (87,0 h) < tlo S3 = tlo S4 (95,0 h). Nešto drugačije ponašanje dobiveno je kod desorpcije tiakloprida pri čemu je u tlu S4 postignuto kraće vrijeme za postizanje ravnoteže (68,8 h), dok je u preostalim tlima proces uspostavljanja ravnoteže trajao znatno dulje, od 92,3 h kod tla S3 do 96,0 h kod tla S1.

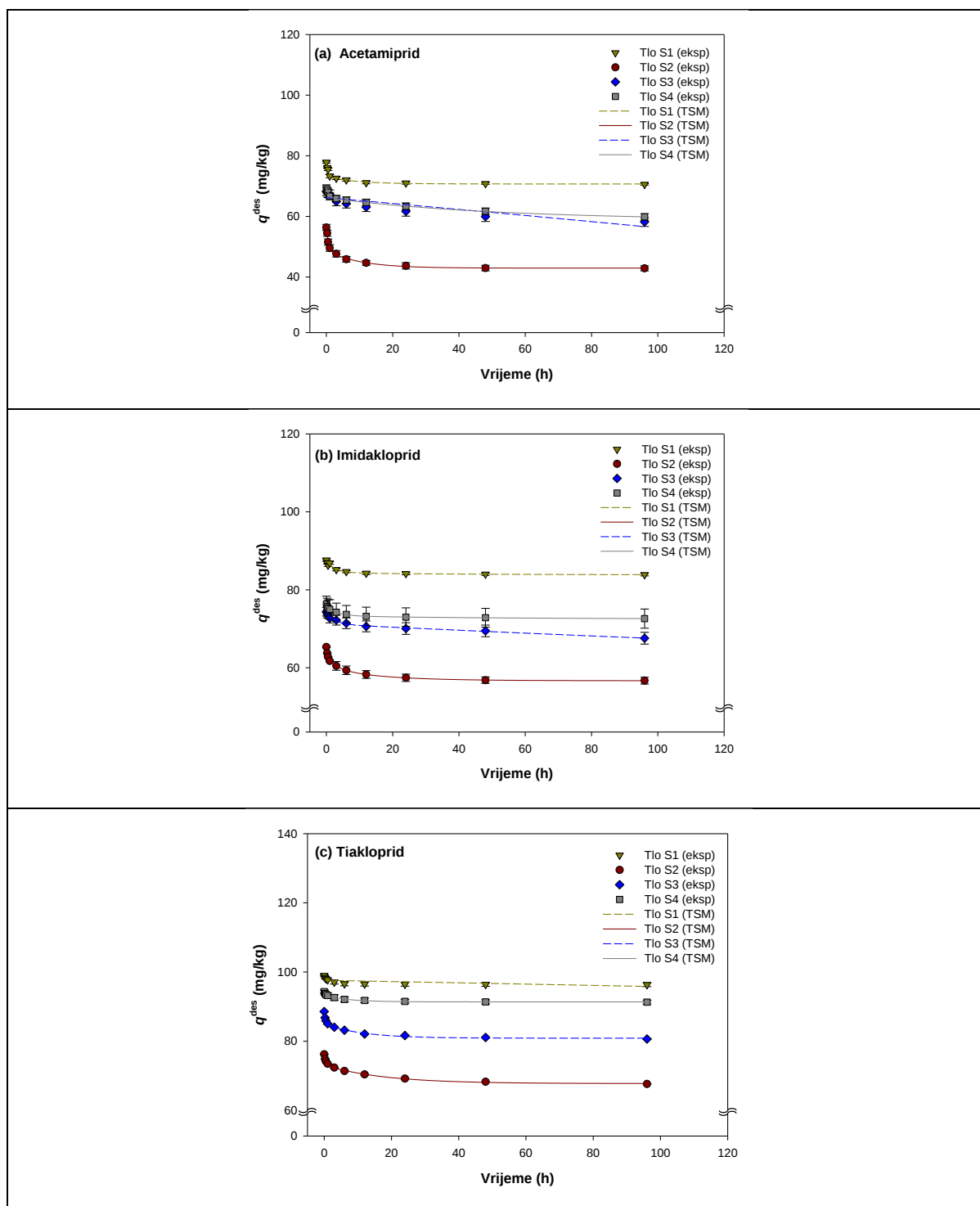
Kao što je vidljivo sa Slike 28., uočeno je zadržavanje sorbiranih insekticida u svim analiziranim tlima. Zadržavanje je bilo najjače u slučaju desorpcije tiakloprida, gdje je prosječno zadržano 93,9 % sorbiranog insekticida, nešto manje imidakloprida 93,4 % dok je acetamiprid pokazao najjaču desorpciju i zadržan je prosječno 84,6 %. Postotak zadržavanja izračunat je na osnovu desorbirane količine insekticida u 96. h desorpcije u odnosu na ukupno sorbiranu količinu insekticida u 96. h sorpcije. Tla S1 i S4 zadržala su 98,2 odnosno 96,9 % sorbiranog tiakloprida, dok su postoci zadržanog imidakloprida sorbiranog u istim tlima iznosili 96,0 % i 95,9 %. Acetamiprid je zadržan u najmanjem postotku i to 90,8 % u tlu S1 i 86,2 % u tlu S4. Uočeno je vrlo slično ponašanje u tlima S2 i S3, gdje se tiakloprid zadržao u iznosu od 89,0 odnosno 91,4 % te imidakloprid od 90,5 odnosno 91,1 %. Najveća razlika između tla S2 i S3 utvrđena je kod zadržanog acetamiprida s vrijednostima od 75,9 odnosno 85,5 %. Suprotno dobivenim rezultatima ove studije, mnogo niže vrijednosti zadržavanja imidakloprida (58 %), acetamiprida (39 %) i tiakloprida (72 %) opisali su Dankyi i sur. ^[248].



Slika 28. (a – d) Eksperimentalni podaci i teorijske krivulje predstavljene Bifaznim modelom kinetike prvog reda (TSM) za desorpciju acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima S1– S4. Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

4.2.4. Kinetika desorpcije acetamiprida, tiakloprida i imidakloprida u tlu

Proces desorpcije se kao i proces sorpcije odvija u dvije faze, prva brza i kratka faza i druga sporija, ali dugotrajnija (Slika 29.). Ipak treba napomenuti da je bifaznost mnogo manje izražena u procesu desorpcije te da je desorpcija mnogo sporiji proces od sorpcije. Tome u prilog govori i činjenica da je u prvih 15 min procesa desorpcije acetamiprid u prosjeku desorbiran s tala u iznosu od 2,1 % ukupno sorbirane količine insekticida, dok je kod tiakloprida taj postotak iznosio 1,0 % i imidakloprida samo 0,3 %. Uspoređujući međusobno analizirana tla u prvih 15 min reakcije desorpcije tlo S2 najviše je desorbiralo acetamiprid (2,2 %) dok je desorpcija acetamiprida bila najslabije izražena u tlu S3 (< 0,1 %).



Slika 29. Kinetičko testiranje procesa desorpcije a) acetamiprida, b) imidakloprida i c) tiakloprida u analiziranim tlima S1 – S4. Kinetičke krivulje prikazane su Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM). Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Imidakloprid je tijekom prvih 15 min reakcije vrlo slabo desorbiran sa svih tala (< 0,4 %) dok je tiakloprid najjače desorbiran s tla S3 (1,9%) i najslabije s tla S1 (< 0,1 %). Ukupni prosječni desorbirani udjeli acetamiprida i tiakloprida u prvih 15. min reakcije desorpcije preračunati na ukupnu

desorbiranu količinu insekticida u 96. h reakcije nisu se bitnije razlikovali. Prosječno je desorbirano $\approx$ 13 % ukupne desorbirane količine insekticida. Znatne razlike u stupnju desorpcije uočavaju se kod imidakloprida gdje je prosječno desorbirano 5,6 % ukupno desorbirane količine u prvih 15 min reakcije. Acetamiprid je pokazao različit stupanj desorpcije ovisno o vrstama tla, pa je desorbiran najjače s tla S1 u iznosu od 23,7 %, a najslabije s tla S2 sa samo 0,2 %. Tiakloprid se također desorbirao s tala različitim intenzitetima, pri čemu je najjača desorpcija uočena kod tla S3 (21,6 %), a najslabija kod tla S1 (0,3 %). Kod imidakloprida nisu uočene bitnije razlike u stupnju desorpcije analiziranih tala, pri čemu je utvrđen stupanj desorpcije od 4,1 (Tlo S2) do 7,9 % (Tlo S1).

Postotak desorpcije nastavio je rasti s odvijanjem tijeka reakcije, pa je u 1. h reakcije prosječni stupanj desorpcije iznosio: acetamiprid (5,2 %) > tiakloprid (2,3 %) > imidakloprid (1,2%). Rezultati su izraženi na ukupni sorbirani udio insekticida postignut u 96. h reakcije sorpcije. Acetamiprid je najlakše desorbiran s tla S2 u iznosu od 12,1 %, dok su tiakloprid i imidakloprid pokazali najjači desorpcijski kapacitet u tlima S2 i S3 i to u iznosu od 1,4 % za imidakloprid i 3,8 % za tiakloprid. S obzirom na ukupno desorbirani udio insekticida u 96. h reakcije acetamiprid je najlakše desorbiran insekticid s prosječnom vrijednošću od 33,7 %, dok je prosječna desorpcija tiakloprida bila nešto slabije izražena te je utvrđen postotak od 30,2 %. Najslabije je desorbiran imidakloprid s prosječnim stupnjem desorpcije od 19,7 %. Najjača desorpcija acetamiprida i imidakloprida tijekom 1. h reakcije postignute su na tlu S1 (57,8 % za acetamiprid i 27,7 % za imidakloprid), dok je tiakloprid najlakše desorbiran s tla S3 s vrijednošću od 46,6 % ukupno desorbirane količine insekticida.

Razlike u kinetici sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u skladu su s literaturnim podacima koji se odnose na njihovu sorpcijsku učinkovitost, sorpcijske konstante i vrijednosti $1/n$ [26,85,137,260,368], a mogu objasniti njihove različitosti u ponašanju u tlu. Više vrijednosti sorpcijskih konstanti tiakloprida ukazuju na jaču sorpciju, što se i odražava u većem postotku sorpcije (Slika 26), slabijoj desorpciji i većem zadržavanju nakon desorpcije (Slika 28). Vrijednosti $1/n$ ukazuju na veću energetsku heterogenost sorpcijskog mjesta za acetamiprid, što ukazuje na sorpciju koja je manje selektivna prema organskoj tvari u tlu, tj. sorpcija se odvija na drugim dijelovima tla. Takvi podaci pružaju prihvatljivo objašnjenje za duže vrijeme ravnoteže acetamiprida, dok tiakloprid brže (i čvršće) zasićuje sorpcijska mjesta na organskoj fazi tla, bez primjetne difuzije unutar čestica, odnosno acetamiprid je manje selektivan prema organskoj fazi. Nakon početnog brzog (i manje čvrstog) zasićenja sorpcijskih mjesta organske faze, sporije difuzije unutar čestica acetamiprid se vjerojatno sorbira i na ostale sastojke tla. Ovo zapažanje je u skladu s rezultatima [369], koji su prikazali pozitivnu ovisnost između K_d acetamiprida, odnosno imidakloprida i KIK-a tla, ali nije bilo ekvivalentne korelacije za tiakloprid. Sorpcija acetamiprida ostaje slabija u usporedbi s imidaklopridom i tiaklopridom, što rezultira lakšom desorpcijom i većom desorbiranom količinom acetamiprida. Sorpcija imidakloprida pozitivno korelira sa sadržajem organske tvari i gline u tlu, dok je desorpcija niža pri

nižoj temperaturi i pri niskoj koncentraciji pesticida [251,288,370]. Rezultati studije dinamike sorpcije imidakloprida povezanih s promjenama u sadržaju i sastavu organske tvari kroz 20-godišnji uzgoj citrusa u voćnjacima, potvrdili su važnost alifatske domene organske tvari u regulaciji sorpcije. Koeficijent sorpcije normaliziran organskim ugljikom (K_{OC}) imidakloprida opadao je s povećanjem dobi uzgoja. Štoviše, polarne i alifatske domene organske tvari tla imale su značajno pozitivan odnos prema K_{OC} imidakloprida, što ukazuje na njihovu ključnu ulogu u upravljanju sorpcijom imidakloprida. Naime, dužim uzgojem smanjen je afinitet vezanja imidakloprida za organsku tvar zbog nastalih promjena u njezinoj strukturi [371].

Rezultati studije Murano i sur. [372], pokazali su da se sorpcija acetamiprida povećava dodatkom trovalentnih iona Al^{+3} i Fe^{+3} otopini tla, budući da acetamiprid nema afiniteta prema anorganskim komponentama tla. Stvaranjem kompleksa huminskih tvari i metalnih iona orijentiraju se hidrofobni dijelovi fulvinske i huminske kiseline prema otopini tla, površina tla tako postaje neutralna i hidrofobna, što zauzvrat potiče sorpciju acetamiprida. U nedostatku metalnih iona fulvinska i huminska kiselina sorbiraju hidrofobnim interakcijama, naime njihovim međudjelovanjem s huminom stvaraju se anionska mjesta sastavljena od disocirane karboksilne i fenolne skupine okrenutih prema tlu, što povećava hidrofilnost površine tla. Istraživanje sorpcije i transporta imidakloprida u pet hrvatskih tala pokazalo je da on predstavlja veći rizik uslijed nakupljanja u tlu i mnogo manji rizik od kontaminacije kratkotrajnim ispiranjem zbog afiniteta prema organskoj tvari u tlu [252]. Nizak sadržaj organske tvari u tlu podržava ispiranje imidakloprida [373].

4.3. Matematički modeli sorpcijsko-desorpcijskih kinetičkih procesa

S ciljem dobivanja detaljnijeg uvida u mehanizme uključene u sorpcijsko-desorpcijske procese analiziranih insekticida, eksperimentalni su podaci testirani različitim matematičkim modelima te je slaganje između eksperimentalnih i podataka dobivenih matematičkim modelima procijenjeno sljedećim statističkim parametrima: koeficijentom višestruke determinacije (R^2), standardnom pogreškom modela (SRMSE) i minimalnom pogreškom χ^2 testa (%).

4.3.1. Lagergrin-ov model pseudoprvog reda (PFOM, engl. „Pseudo-First Order Model“)

Procijenjeni parametri sorpcije i desorpcije, odnosno konstante brzine sorpcije i desorpcije (k^{sor} i k^{des}) i maksimumi sorbiranog/desorbiranog udjela (q_{eq}^{sor} i q_{eq}^{des}) analiziranih insekticida procijenjenih matematičkim modelom PFOM u svim tlima zajedno sa statističkim indeksima prikazane su u Tablicama 18. i 19. Rezultati dobiveni primjenom PFOM modela pokazivali su dobro podudaranje s

eksperimentalnim podacima sorpcijskih procesa svih analiziranih insekticida, što potvrđuju visoke $R^2 > 0,9961$ i niske vrijednosti pogrešaka modela ($\text{SRMSE} = 0,0191 - 0,0660$; χ^2 pogreška = 1,53 – 5,30).

Tablica 18. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim kinetičkim modelom pseudo prvog reda (PFOM) koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid				
$k^{\text{sor (a)}} (1/\text{h})$	7,8171 ($\pm 0,1589$)	3,5941 ($\pm 0,0718$)	6,7223 ($\pm 0,1031$)	6,9781 ($\pm 0,1189$)
$q_{\text{eq}}^{\text{sor (b)}} (\text{mg/kg})$	71,43 ($\pm 1,41$)	52,99 ($\pm 0,88$)	64,17 ($\pm 1,41$)	65,88 ($\pm 1,24$)
$R^2 \text{ (c)}$	0,9973	0,9981	0,9961	0,9976
$\text{SRMSE} \text{ (d)}$	0,0581	0,0463	0,0660	0,0518
$\chi^2 \text{ pogreška (e)}$	4,67	3,71	5,30	4,16
Imidakloprid				
$k^{\text{sor (a)}} (1/\text{h})$	7,3567 ($\pm 1,4628$)	5,7496 ($\pm 0,7177$)	6,6219 ($\pm 1,1413$)	9,2231 ($\pm 1,5366$)
$q_{\text{eq}}^{\text{sor (b)}} (\text{mg/kg})$	80,72 ($\pm 1,6736$)	62,75 ($\pm 1,0188$)	69,39 ($\pm 1,3825$)	73,02 ($\pm 0,9616$)
$R^2 \text{ (c)}$	0,9971	0,9982	0,9973	0,9988
$\text{SRMSE} \text{ (d)}$	0,0573	0,0450	0,0549	0,0366
$\chi^2 \text{ pogreška (e)}$	4,60	3,62	4,41	2,94
Tiakloprid				
$k^{\text{sor (a)}} (1/\text{h})$	9,2870 ($\pm 0,8146$)	3,3871 ($\pm 0,1635$)	4,2017 ($\pm 0,3372$)	7,0723 ($\pm 0,1242$)
$q_{\text{eq}}^{\text{sor (b)}} (\text{mg/kg})$	97,83 ($\pm 0,67$)	74,35 ($\pm 0,63$)	86,77 ($\pm 1,10$)	91,15 ($\pm 0,96$)
$R^2 \text{ (c)}$	0,9997	0,9995	0,9989	0,9992
$\text{SRMSE} \text{ (d)}$	0,0191	0,0231	0,0348	0,0290
$\chi^2 \text{ pogreška (e)}$	1,53	1,86	2,78	2,33
(a), (b) – konstante brzine i sorbirane količine insekticida dobivene modeliranjem Pseudo-prvim redom (PFOM); (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa				

Tablica 19. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim kinetičkim modelom pseudo prvog reda (PFOM) koji opisuju procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlama S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Parametri \ Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid				
$k^{\text{des (a)}} (1/\text{h})$	0,9164 ($\pm 0,0209$)	0,4260 ($\pm 0,0128$)	0,0496 ($\pm 0,0150$)	0,0492 ($\pm 0,0165$)
$q_{\text{eq}}^{\text{des (b)}} (\text{mg/kg})$	71,27 ($\pm 0,24$)	43,62 ($\pm 0,65$)	58,64 ($\pm 0,83$)	60,37 ($\pm 0,87$)
R^2 (c)	0,9999	0,9995	0,9999	0,9999
SRMSE (d)	0,0069	0,0215	0,0115	0,0112
χ^2 pogreška (e)	0,58	1,81	0,97	0,99
Imidakloprid				
$k^{\text{des (a)}} (1/\text{h})$	0,3152 ($\pm 0,0753$)	0,2409 ($\pm 0,0629$)	0,0729 ($\pm 0,0250$)	0,2583 ($\pm 0,0500$)
$q_{\text{eq}}^{\text{des (b)}} (\text{mg/kg})$	84,05 ($\pm 0,1638$)	57,21 ($\pm 0,4052$)	68,53 ($\pm 0,5364$)	72,88 ($\pm 0,1511$)
R^2 (c)	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SRMSE (d)	0,0031	0,0131	0,0081	0,0027
χ^2 pogreška (e)	0,26	1,10	0,68	0,23
Tiakloprid				
$k^{\text{des (a)}} (1/\text{h})$	0,5634 ($\pm 0,0874$)	0,1214 ($\pm 0,0316$)	0,2613 ($\pm 0,0822$)	0,2652 ($\pm 0,0522$)
$q_{\text{eq}}^{\text{des (b)}} (\text{mg/kg})$	96,46 ($\pm 0,06$)	68,25 ($\pm 0,46$)	81,33 ($\pm 0,41$)	91,46 ($\pm 0,11$)
R^2 (c)	0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SRMSE (d)	0,0012	0,0083	0,0076	0,0018
χ^2 pogreška (e)	0,10	0,70	0,64	0,15
(a), (b) – konstante brzine i desorbirane količine insekticida dobivene modeliranjem Pseudo-prvim redom (PFOM); (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa				

Procijenjene vrijednosti $q_s^{\text{sor}}(\text{eq})$ vrlo malo se razlikuju od eksperimentalno dobivenih vrijednosti ($< 8 \%$) za sve insekticide, a bile su najviših vrijednosti za sorbirani tiakloprid. Najintenzivnija sorpcija tiakloprida postignuta je na tlu S1 (97,83 mg/kg) i S4 (91,15 mg/kg), a slično ponašanje uočeno je i za preostala dva neonikotinoidea, s tim da je sorpcija acetamiprida na tlima S3 i S4 bila gotovo identična (≈ 65 mg/kg). Nadalje, vrijednost konstante brzine sorpcije tiakloprida (k^{sor}) bila je značajno viša (1,2 odnosno 1,3 puta) od onih dobivenih za acetamiprid i imidakloprid u tlu S1, dok je za tlo S3 postignut suprotan trend s 1,6 puta većom vrijednošću k^{sor} za sorpciju acetamiprida,

odnosno imidakloprida. Zanimljivo je da su vrijednosti k^{sor} acetamiprida i tiakloprida u tlima S2 i S4 bile gotovo identične. Najviše vrijednosti k^{sor} svih neonikotinoida zabilježene su u tlu S1, a najniže u tlu S2. Visoke vrijednosti $R^2 > 0,999$ i niske pogreške modela (χ^2 pogreška $< 1,81$) također ukazuju da se i desorpcijsko ponašanje analiziranih insekticida u svim tlima može opisati modelom PFOM. Zadržane koncentracije tiakloprida ($q_{\text{eq}}^{\text{sor}}$) u svim su tlima bile u rasponu od 68,25 do 96,46 mg/kg i značajno više u odnosu na acetamiprid s vrijednostima u rasponu od 43,62 do 71,27 mg/kg i imidakloprid u rasponu od 57,21 do 84,05 mg/kg. Vrijednosti k^{des} za tiakloprid odnosno brzina desorpcije bila je u prosjeku 5 odnosno 2,3 puta brža u usporedbi s acetamipridom i imidaklopridom u tlima S3 i S4, dok je u tlu S2 desorpcija acetamiprida bila brža 3,5 puta u odnosu na tiakloprid i 1,8 puta u odnosu na imidakloprid.

Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla na parametre sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida dobivene modelom PFOM analiziran je korelacijskom matricom, a dobiveni rezultati su prikazani u Tablicama 20., 21. i 22. Vidljivo je da količina OC-a u tlu ima dominantan i vrlo jak utjecaj na sorpciju acetamiprida i tiakloprida ($R^2 = 0,907$, $p = 0,002$ za acetamiprid; $R^2 = 0,978$, $p < 0,001$ za tiakloprid), dok je utjecaj na sorpciju imidakloprida bio umjeren ($R^2 = 0,688$, $p = 0,059$). Jedino kod tiakloprida je sorpcija značajno ovisila o prisutnosti fulvinskih kiselina $\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$ ($p < 0,001$). Stupanj kondenzacije odnosno omjer E465/E665 pokazao je pozitivan i jak učinak na sorpciju acetamiprida i tiakloprida ($R^2 = 0,954$; $p = 0,002$ za acetamiprid i $R^2 = 0,931$; $p = 0,001$ za tiakloprid), dok je utjecaj istog parametra na sorpciju imidakloprida bio zanemariv. Indeksi hidrofobnosti (omjer H/C) i polarnosti (omjer (N+O)/C i O/C) huminskih tvari imali su umjeren do jak negativan učinak na sorpciju svih neonikotinoida ($R^2 > -0,741$; $p < 0,035$) dok su prisutnost N i S spojeva, omjeri N/C i S/C pokazali jak učinak na sorpciju tiakloprida ($R^2 > -0,812$; $p < 0,014$). Nadalje, uočen je pozitivan jak učinak KIK-a i HK na sorpciju tiakloprida ($R^2 > 0,845$; $p < 0,008$). Zanimljivo je da udio gline pokazuje negativan i slab učinak na sorpciju acetamiprida i tiakloprida. Nadalje, može se uočiti da su prisutnost OC-a i stupanj kondenzacije (omjer E465/E665) u tlu utjecali na brže odvijanje reakcije sorpcije svih neonikotinoida, što dokazuje pozitivne jake korelacije između navedenih parametra brzine sorpcije k_1^{sor} ($R^2 > 0,951$ i $p < 0,001$; $R^2 > 0,989$ i $p < 0,001$). Na brzinu sorpcije pozitivan učinak imao je udio fulvinskih kiselina ($\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$). Na desorpciju neonikotinoida dominantno i negativno su utjecali OC ($R^2 > -0,946$; $p < 0,001$) i omjeri H/C i E465/E665 ($R^2 > -0,861$; $p < 0,006$). Treba svakako istaknuti i negativan učinak $\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$ na proces desorpcije imidakloprida i tiakloprida. Uočen je jak negativan učinak gline na k^{des} za acetamiprid i tiakloprid ($R^2 = -0,980$; $p < 0,001$ i $R^2 = -0,781$; $p < 0,022$). KIK je imao jak pozitivan utjecaj na k^{des} obaju insekticida ($R^2 > 0,848$; $p < 0,008$).

U literaturi se mogu pronaći suprotna stajališta od onih dobivenih u ovoj studiji, odnosno procijenjeni parametri pomoću PFOM-a ne daju zadovoljavajuću optimizaciju, posebno kada se modelira skup podataka cijelog vremenskog intervala. To ukazuje da bi, unatoč visokim vrijednostima R^2 , PFOM mogao biti primjenjiv samo u kraćim vremenskim intervalima, npr. samo u prvih 16 h

procesa sorpcije tiakloprida. Nadalje, autori su ukazali da PFOM nije prikladan za određivanje maksimalnog sorpcijskog kapaciteta tla za insekticid ^[365]. Azizian i sur. ^[374], objasnili su u svom istraživanju da je uporaba PFOM-a opravdana ako se koriste visoke početne doze insekticida. Ova činjenica ukazuje na to da je visoka primijenjena doza insekticida (150 mg/kg) u ovoj studiji vjerojatno razlog dobrog slaganja između eksperimentalnih vrijednosti i onih dobivenih za PFOM.

Tablica 20. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije acetamiprida, dobiveni modelima pseudo prvog reda (PFOM), Elowich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) predstavljeni matrice prikazom (N = 312; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 2 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom).

	Sorpcija						Desorpcija					
	$q^{(f)}$	$k_1^{(g)}$	$(1/Y)\ln(XY)^{(h)}$	$1/Y^{(i)}$	$I^{(j)}$	$k^{(k)}$	$q^{(l)}$	$k_1^{(m)}$	$(1/Y)\ln(XY)^{(n)}$	$1/Y^{(o)}$	$I^{(p)}$	$k^{(r)}$
pH	-0,270	-0,374	-0,397	-0,244	-0,364	-0,528	0,423	-0,854 ($p = 0,007$)	-0,364	0,497	-0,341	0,698
HK ^(a)	0,643	0,754 ($p = 0,031$)	0,803 ($p = 0,016$)	0,375	0,790 ($p = 0,020$)	0,866 ($p = 0,005$)	-0,804 ($p = 0,016$)	0,831 ($p = 0,011$)	0,725 ($p = 0,042$)	-0,842 ($p = 0,009$)	0,703	-0,977 ($p < 0,001$)
KIK ^(b)	0,644	0,750 ($p = 0,003$)	0,789 ($p = 0,020$)	0,444	0,770 ($p = 0,026$)	0,868 ($p = 0,005$)	-0,798 ($p = 0,018$)	0,848 ($p = 0,008$)	0,728 ($p = 0,041$)	-0,844 ($p = 0,008$)	0,704 ($p = 0,045$)	-0,977 ($p < 0,001$)
glina	-0,280	-0,416	-0,467	-0,104	-0,439	-0,589	0,481	-0,980 ($p < 0,001$)	-0,388	0,552	-0,359	0,804 ($p = 0,016$)
OC ^(c)	0,907 ($p = 0,002$)	0,951 ($p < 0,001$)	0,973 ($p < 0,001$)	0,666	0,975 ($p < 0,001$)	0,959 ($p < 0,001$)	-0,965 ($p < 0,001$)	0,421	0,934 ($p = 0,001$)	-0,959 ($p < 0,001$)	0,927 ($p = 0,001$)	-0,907 ($p = 0,002$)
OC _(Hum.kis.) ^(d)	0,503	0,424	0,351	0,799 ($p = 0,017$)	0,341	0,354	-0,378	-0,214	0,467	-0,376	0,481	-0,169
OC _(Ful.kis.) ^(e)	0,556	0,664	0,927 ($p = 0,041$)	0,191	0,725 ($p = 0,042$)	0,748 ($p = 0,033$)	-0,713 ($p = 0,047$)	0,693	0,624	-0,729 ($p = 0,040$)	0,604	-0,850 ($p = 0,008$)
Omjer E465/E665	0,954 ($p < 0,001$)	0,989 ($p < 0,001$)	0,998 ($p < 0,001$)	0,780 ($p = 0,022$)	0,996 ($p < 0,001$)	0,994 ($p < 0,001$)	-0,997 ($p < 0,001$)	0,413	0,980 ($p < 0,001$)	-0,996 ($p < 0,001$)	0,974 ($p < 0,001$)	-0,924 ($p = 0,001$)
Omjer H/C	-0,843 ($p = 0,009$)	-0,878 ($p = 0,004$)	-0,904 ($p = 0,002$)	-0,562	-0,914 ($p = 0,001$)	-0,862 ($p = 0,006$)	0,888 ($p = 0,003$)	-0,295	-0,857 ($p = 0,007$)	0,866 ($p = 0,005$)	-0,852 ($p = 0,007$)	0,794 ($p = 0,019$)
Omjer N/C	-0,678	-0,783 ($p = 0,021$)	-0,833 ($p = 0,010$)	-0,388	-0,823 ($p = 0,012$)	-0,880 ($p = 0,004$)	0,830 ($p = 0,011$)	-0,778 ($p = 0,023$)	0,753 ($p = 0,031$)	0,860 ($p = 0,006$)	-0,732 ($p = 0,039$)	0,972 ($p < 0,001$)
Omjer S/C	-0,555	-0,674	-0,719 ($p = 0,045$)	-0,342	-0,698 ($p = 0,054$)	-0,808 ($p = 0,015$)	0,728 ($p = 0,041$)	-0,902 ($p = 0,002$)	-0,647	0,780 ($p = 0,022$)	-0,623	0,951 ($p < 0,001$)
Omjer O/C	-0,950 ($p < 0,001$)	0,972 ($p < 0,001$)	-0,982 ($p < 0,001$)	-0,745 ($p = 0,034$)	-0,987 ($p < 0,001$)	-0,952 ($p < 0,001$)	0,974 ($p < 0,001$)	-0,293	-0,961 ($p < 0,001$)	0,959 ($p < 0,001$)	-0,959 ($p < 0,001$)	0,854 ($p = 0,007$)
Omjer (N+O)/C	-0,949 ($p < 0,001$)	-0,972 ($p < 0,001$)	-0,982 ($p < 0,001$)	-0,744 ($p = 0,034$)	-0,987 ($p < 0,001$)	-0,951 ($p < 0,001$)	0,974 ($p < 0,001$)	-0,292	-0,961 ($p < 0,001$)	0,958 ($p < 0,001$)	-0,958 ($p < 0,001$)	0,853 ($p = 0,007$)

(^a) – hidrolitička kiselost; (^b) – kapacitet izmjene kationa; (^c) – ukupni organski ugljik; (^d) – ugljik huminskih kiselina; (^e) – ugljik fulvokiselina; (^f), (^g), (^h), (ⁱ), (^m) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem PFOM modelom; (^h), (ⁱ), (ⁿ), (^o) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem EM modelom; (^j), (^k), (^p), (^r) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem WMM modelom.

Tablica 21. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije imidakloprida, dobiveni modelima pseudo prvog reda (PFOM), Elowich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) predstavljeni matičnim prikazom (N = 312; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 2 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

	Sorpcija						Desorpcija					
	$q^{(f)}$	$k_1^{(g)}$	$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{(h)}$	$1/Y^{(i)}$	$I^{(j)}$	$k^{(k)}$	$q^{(l)}$	$k_1^{(m)}$	$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{(n)}$	$1/Y^{(o)}$	$I^{(p)}$	$k^{(r)}$
pH	0,451	-0,489	-0,343	-0,942 ($p < 0,001$)	-0,314	-0,809 ($p = 0,015$)	0,066	-0,221	-0,525	0,100	-0,545	0,059
HK^(a)	0,269	0,900 ($p = 0,002$)	0,850 ($p = 0,007$)	0,480	0,842 ($p = 0,009$)	0,853 ($p = 0,007$)	-0,702	0,687	0,866 ($p = 0,005$)	-0,663	0,876 ($p = 0,004$)	-0,701
KIK^(b)	0,122	0,875 ($p = 0,004$)	0,797 ($p = 0,018$)	0,649	0,781 ($p = 0,022$)	0,928 ($p = 0,001$)	-0,605	0,545	0,867 ($p = 0,005$)	-0,598	0,879 ($p = 0,004$)	-0,602
glina	0,244	-0,602	-0,490	-0,749 ($p = 0,032$)	-0,472	-0,772 ($p = 0,025$)	0,254	-0,568	-0,588	0,222	-0,607	0,253
OC^(c)	0,688	0,984 ($p < 0,001$)	1,000 ($p < 0,001$)	0,166	1,000 ($p < 0,001$)	0,775 ($p = 0,024$)	-0,961 ($p < 0,001$)	0,501	0,961 ($p < 0,001$)	-0,956 ($p < 0,001$)	0,957 ($p < 0,001$)	-0,959 ($p < 0,001$)
OC_(Hum.kis.)^(d)	-0,130	0,222	0,148	0,563	0,118	0,495	-0,032	-0,744 ($p = 0,034$)	0,349	-0,219	0,346	-0,015
OC_(Ful.kis.)^(e)	0,521	0,830 ($p = 0,011$)	0,843 ($p = 0,008$)	0,089	0,851 ($p = 0,007$)	0,595	-0,799 ($p = 0,017$)	0,874 ($p = 0,005$)	0,752 ($p = 0,031$)	-0,703	0,756 ($p = 0,030$)	-0,805 ($p = 0,016$)
Omjer E465/E665	0,589	0,992 ($p < 0,001$)	0,983 ($p < 0,001$)	0,319	0,976 ($p < 0,001$)	-0,886 ($p = 0,003$)	-0,908 ($p = 0,002$)	0,351	0,995 ($p < 0,001$)	-0,938 ($p = 0,001$)	0,992 ($p < 0,001$)	-0,903 ($p = 0,002$)
Omjer H/C	-0,829 ($p = 0,011$)	-0,912 ($p = 0,002$)	-0,966 ($p < 0,001$)	0,078	-0,975 ($p < 0,001$)	-0,596	-0,994 ($p < 0,001$)	0,566	0,866 ($p = 0,005$)	-0,960 ($p < 0,001$)	0,858 ($p = 0,006$)	-0,995 ($p < 0,001$)
Omjer N/C	-0,374	-0,922 ($p = 0,001$)	-0,891 ($p = 0,003$)	-0,384	-0,886 ($p = 0,003$)	-0,820 ($p = 0,013$)	0,771 ($p = 0,025$)	-0,716 ($p = 0,046$)	-0,881 ($p = 0,004$)	-0,725 ($p = 0,042$)	-0,889 ($p = 0,003$)	0,771 ($p = 0,025$)
Omjer S/C	-0,054	-0,823 ($p = 0,012$)	-0,740 ($p = 0,036$)	-0,655	-0,725 ($p = 0,042$)	-0,888 ($p = 0,003$)	0,541	-0,597	-0,808 ($p = 0,015$)	0,520	-0,822 ($p = 0,012$)	0,539
Omjer O/C	-0,741 ($p < 0,001$)	-0,966 ($p = 0,035$)	-0,991 ($p < 0,001$)	-0,119	-0,991 ($p < 0,001$)	-0,746 ($p = 0,034$)	0,973 ($p < 0,001$)	-0,390	-0,953 ($p < 0,001$)	0,986 ($p < 0,001$)	-0,947 ($p < 0,001$)	0,970 ($p < 0,001$)
Omjer (N+O)/C	-0,743 ($p = 0,035$)	-0,966 ($p < 0,001$)	-0,991 ($p < 0,001$)	-0,116	-0,991 ($p < 0,001$)	-0,744 ($p = 0,034$)	0,974 ($p < 0,001$)	-0,390	-0,953 ($p < 0,001$)	0,987 ($p < 0,001$)	-0,946 ($p < 0,001$)	0,970 ($p < 0,001$)

(^a) – hidrolitička kiselost; (^b) – kapacitet izmjene kationa; (^c) – ukupni organski ugljik; (^d) – ugljik huminskih kiselina; (^e) – ugljik fulvokiselina; (^f), (^g), (^l), (^m) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem PFOM modelom; (^h), (ⁱ), (ⁿ), (^o) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem EM modelom; (^j), (^k), (^p), (^r) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem WMM modelom.

Tablica 22. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije tiakloprida, dobiveni modelima pseudo prvog reda (PFOM), Elowich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) predstavljeni matičnim prikazom (N = 312; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 2 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

	Sorpcija						Desorpcija					
	$q^{(f)}$	$k_1^{(g)}$	$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{(h)}$	$1/Y^{(i)}$	$I^{(j)}$	$k^{(k)}$	$q^{(l)}$	$k_1^{(m)}$	$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{(n)}$	$1/Y^{(o)}$	$I^{(p)}$	$k^{(r)}$
pH	-0,394	-0,355	-0,348	0,060	-0,360	0,452	0,114	-0,711 ($p = 0,048$)	-0,254	0,159	-0,256	0,168
HK ^(a)	0,919 ($p = 0,001$)	0,789 ($p = 0,020$)	0,835 ($p = 0,010$)	-0,745 ($p = 0,034$)	0,839 ($p = 0,009$)	-0,948 ($p < 0,001$)	-0,776 ($p = 0,024$)	-0,950 ($p < 0,001$)	0,768 ($p = 0,026$)	-0,792 ($p = 0,019$)	0,768 ($p = 0,026$)	-0,788 ($p = 0,020$)
KIK ^(b)	0,845 ($p = 0,008$)	0,766 ($p = 0,027$)	0,791 ($p = 0,020$)	-0,613	0,797 ($p = 0,018$)	-0,876 ($p = 0,004$)	-0,656	0,967 ($p < 0,001$)	0,718 ($p = 0,045$)	-0,688	0,719 ($p = 0,045$)	-0,692
glina	-0,600	-0,434	-0,475	0,330	-0,483	0,667	0,366	-0,781 ($p = 0,022$)	-0,373	0,383	-0,374	0,375
OC ^(c)	0,978 ($p < 0,001$)	0,977 ($p < 0,001$)	0,997 ($p < 0,001$)	-0,919 ($p = 0,001$)	0,996 ($p < 0,001$)	-0,954 ($p < 0,001$)	-0,946 ($p < 0,001$)	0,901 ($p = 0,002$)	0,987 ($p < 0,001$)	-0,972 ($p < 0,001$)	0,987 ($p < 0,001$)	-0,980 ($p < 0,001$)
OC _(Hum.kis.) ^(d)	-0,048	-0,331	0,204	0,237	0,211	0,097	0,171	0,271	0,231	0,076	0,234	0,023
OC _(Ful.kis.) ^(e)	0,944 ($p < 0,001$)	0,730 ($p = 0,040$)	0,812 ($p = 0,014$)	-0,906 ($p = 0,002$)	0,811 ($p = 0,015$)	-0,965 ($p < 0,001$)	-0,908 ($p = 0,002$)	0,794 ($p = 0,019$)	0,764 ($p = 0,027$)	-0,890 ($p = 0,003$)	0,763 ($p = 0,028$)	-0,872 ($p = 0,005$)
Omjer E465/E665	0,931 ($p = 0,001$)	0,995 ($p < 0,001$)	0,991 ($p < 0,001$)	-0,820 ($p = 0,013$)	0,992 ($p < 0,001$)	-0,904 ($p = 0,002$)	-0,861 ($p = 0,006$)	0,938 ($p = 0,001$)	0,980 ($p < 0,001$)	-0,905 ($p = 0,002$)	0,980 ($p < 0,001$)	-0,922 ($p = 0,001$)
Omjer H/C	-0,954 ($p < 0,001$)	-0,919 ($p = 0,001$)	-0,955 ($p < 0,001$)	0,981 ($p < 0,001$)	-0,951 ($p < 0,001$)	-0,922 ($p = 0,001$)	-0,991 ($p < 0,001$)	-0,774 ($p = 0,024$)	-0,961 ($p < 0,001$)	0,998 ($p < 0,001$)	-0,960 ($p < 0,001$)	0,999 ($p < 0,001$)
Omjer N/C	-0,956 ($p < 0,001$)	-0,823 ($p = 0,012$)	-0,874 ($p = 0,005$)	0,816 ($p = 0,013$)	-0,876 ($p = 0,004$)	0,978 ($p < 0,001$)	0,842 ($p = 0,009$)	-0,942 ($p < 0,001$)	-0,815 ($p = 0,014$)	0,853 ($p = 0,007$)	-0,815 ($p = 0,014$)	0,848 ($p = 0,008$)
Omjer S/C	-0,812 ($p = 0,014$)	-0,695	-0,729 ($p = 0,040$)	0,577	-0,736 ($p = 0,037$)	0,854 ($p = 0,007$)	0,616	-0,933 ($p = 0,001$)	-0,648	0,641	-0,648	0,640
Omjer O/C	-0,938 ($p = 0,001$)	-0,989 ($p < 0,001$)	-0,994 ($p < 0,001$)	0,897 ($p = 0,002$)	-0,993 ($p < 0,001$)	0,900 ($p = 0,002$)	0,926 ($p = 0,001$)	-0,859 ($p = 0,006$)	-1,000 ($p < 0,001$)	0,958 ($p < 0,001$)	-1,000 ($p < 0,001$)	0,972 ($p < 0,001$)
Omjer (N+O)/C	-0,938 ($p = 0,001$)	-0,989 ($p < 0,001$)	-0,994 ($p < 0,001$)	0,898 ($p = 0,002$)	-0,993 ($p < 0,001$)	0,900 ($p = 0,002$)	0,927 ($p = 0,001$)	-0,858 ($p = 0,006$)	-1,000 ($p < 0,001$)	0,969 ($p < 0,001$)	-1,000 ($p < 0,001$)	0,972 ($p < 0,001$)

(a) – hidrolitička kiselost; (b) – kapacitet izmjene kationa; (c) – ukupni organski ugljik; (d) – ugljik huminskih kiselina; (e) – ugljik fulvokiselina; (f), (g), (l), (m) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem PFOM modelom; (h), (i), (n), (o) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem EM modelom; (j), (k), (p), (r) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem WMM modelom.

4.3.2. Elovich-ev model (EM, engl. „Elovich’s Model“)

Eksperimentalni podaci modelirani EM-om dali su lošije slaganje eksperimentalnih rezultata sorpcijskih procesa svih analiziranih neonikotinoida s modelnim za razliku od modela PFOM. Vrijednosti koeficijenta determinacije, R^2 kojim je karakterizirana opravdanost primjene EM kretale su se od 0,6670 do 0,9924, dok su pogreške modela (SRMSE) bile u rasponu od 0,0064 do 0,2963 odnosno od 0,57 do 23,79 % (Tablica 23.). Nadalje, može se uočiti da je primjena EM modela u objašnjenju sorpcije acetamiprida i imidakloprida opravdanija od primjene za sorpciju tiakloprida. Tome u prilog govore više vrijednosti R^2 (0,7954 – 0,9924 za acetamiprid i imidaklopid; 0,6670 – 0,8365 za tiaklopid) i niže vrijednosti pogrešaka EM modela za objašnjenje sorpcije imidakloprida i acetamiprida.

Ovim bifaznim modelom, gdje je najveća brzina sorpcije u početnoj fazi samog procesa, nakon čega se brzina postupno smanjuje dok se ne postigne stanje ravnoteže, procijenjena su dva parametra: $(1/Y)\ln(XY)^{sor}$ koji predstavlja sorbiranu količinu insekticida (mg/kg) u brzoj fazi reakcije (do 1 h reakcije), dok je $(1/Y^{sor})$ vezan za prekrivenost površine koloida tla s molekulama insekticida i aktivacijsku energiju procesa kemisorpcije. Količina acetamiprida sorbiranog u 1. h reakcije, ovisno o pojedinom tlu, bila je redom: tlo S2 (50,6 mg/kg) < tlo S3 (58,3 mg/kg) < tlo S4 (60,6 mg/kg) < tlo S1 (66,2 mg/kg). Isti redoslijed uočen je i kod sorpcije preostala dva neonikotinoida međutim s višim sorbiranim vrijednostima, za tiaklopid: tlo S2 (70,5 mg/kg) < tlo S3 (80,3 mg/kg) < tlo S4 (87,4 mg/kg) < tlo S1 (95,6 mg/kg) i za imidaklopid tlo S2 (60,5 mg/kg) < tlo S3 (64,1 mg/kg) < tlo S4 (69,3 mg/kg) < tlo S1 (75,5 mg/kg). Nadalje, postotak sorbiranih insekticida u 1. h reakcije, izračunat u odnosu na sorbiranu količinu insekticida u 96. h, kretao se za acetamiprid od 85 do 90 %, dok su za imidaklopid i tiaklopid vrijednosti bile u rasponu 86 – 93 % i 91 – 97 %. Iako EM model ne daje izvrsno slaganje između eksperimentalnih podataka i onih dobivenih modelom, njegova upotreba u objašnjenju bifazne prirode procesa sorpcije acetamiprida je opravdana, jer je frakcija insekticida sorbirana tijekom brze faze reakcije bila ispod 90 %. Vrijednosti parametra $1/Y^{sor}$ za tiaklopid bile su više od dobivenih za acetamiprid i imidaklopid (Tablica 23.). Nadalje, u tlima s nižim sadržajem organskog ugljika pronađene su niže vrijednosti $1/Y^{sor}$ svih analiziranih neonikotinoida što ukazuje na produženu sporu fazu procesa sorpcije insekticida u tim tlima.

Tablica 23. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim Elovich-evim kinetičkim modelom (EM) koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid				
$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{sor (a)}}$ (mg/kg)	65,95 (±2,21)	49,81 (±0,64)	58,33 (±1,21)	60,70 (±3,28)
$1/Y^{\text{sor (b)}}$	2,43 (±0,18)	1,46 (±0,23)	2,58 (±0,64)	2,23 (±0,45)
% (c)	85	90	85	87
R^2 (d)	0,9880	0,9789	0,9534	0,9360
SRMSE (e)	0,0437	0,0774	0,0967	0,1322
χ^2 pogreška (f)	3,51	5,92	7,75	10,61
Imidaklopid				
$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{sor (a)}}$ (mg/kg)	74,34 (±1,07)	57,03 (±1,39)	63,31 (±1,27)	69,38 (±0,60)
$1/Y^{\text{sor (b)}}$	2,86 (±0,02)	2,23 (±0,002)	2,61 (±0,04)	1,62 (±0,02)
% (c)	86	93	86	91
R^2 (d)	0,9924	0,7954	0,9767	0,9811
SRMSE (e)	0,0064	0,0380	0,0522	0,0470
χ^2 pogreška (f)	0,57	20,39	4,09	3,62
Tiaklopid				
$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{sor (a)}}$ (mg/kg)	94,25 (±4,14)	62,16 (±3,18)	75,44 (± 4,98)	85,08 (±3,95)
$1/Y^{\text{sor (b)}}$	5,46 (±0,07)	4,17 (±0,38)	4,05 (±0,51)	4,46 (±0,35)
% (c)	97	93	91	93
R^2 (d)	0,7225	0,6670	0,7156	0,8365
SRMSE (e)	0,2572	0,2963	0,2668	0,2419
χ^2 pogreška (f)	20,65	23,79	21,42	19,42

(a), (b) – parametri sorpcije dobiveni modeliranjem Elovich-evim modelom (EM); (c) – sorbirana količina insekticida tijekom brze faze (1 h) u odnosu na sorbiranu količinu nakon 96 h; (d) – koeficijent višestruke determinacije; (e) – standardna pogreška modela; (f) – pogreška χ^2 testa

Suprotno sorpcijskim procesima, eksperimentalni podaci o desorpciji analiziranih neonikotinoida vrlo dobro se slažu s podacima dobivenim EM modelom, što ukazuje da ovaj kinetički model predstavlja vrlo dobar izbor za objašnjenje desorpcijskih procesa navedenih insekticida. Slaganje podataka primjenom EM modela naznačeno je malim pogreškama (SRMSE < 0,0888; χ^2 pogreška < 7,13 %) i visoke R^2 vrijednosti (> 0,9449), osim u slučaju desorpcije iz tla S1, gdje je postignuta χ^2 pogreška od ≈ 12 % (Tablica 24.) i kod desorpcije imidakloprida s tla S2 ($R^2 = 0,9256$, SRMSE = 0,0972 i χ^2 pogreška = 11,89 %). Procijenjene vrijednosti parametara $(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{des}}$ i $1/Y^{\text{des}}$ dobivenih EM modelom navedeni su u Tablici 24. Za analizirana tla, vrijednosti $(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{des}}$ predstavljaju

zadržanu količinu insekticida u 1. satu faze brze desorpcije i kreću se od 50,23 do 74,11 mg/kg za acetamiprid, od 61,59 do 86,29 mg/kg za imidakloprid, dok su vrijednosti za tiakloprid bile u rasponu 73,39 – 97,66 mg/kg ovisno o tlu. Uspoređujući postotne vrijednosti zadržanog insekticida tijekom brze faze desorpcije vidljivo je da postoje razlike između analiziranih insekticida. Najviše postotne vrijednosti u 1. h desorpcije uočene su acetamiprid i tiakloprid u tlu S1 (62 i 47 %) dok je, desorpcija acetamiprida bila najizraženija u tlu S2 (42 %). Vrijednosti procijenjenog parametra $1/Y^{\text{des}}$ za desorpciju tiakloprida i imidakloprida bile su značajno niže u odnosu na acetamiprid ($\approx 2,1$ odnosno $\approx 1,7$ puta).

Tablica 24. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim Elovich-evim kinetičkim modelom (EM) koji opisuje procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid				
$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{des (a)}}$ (mg/kg)	74,11 ($\pm 2,98$)	50,23 ($\pm 2,41$)	65,82 ($\pm 3,36$)	67,14 ($\pm 2,56$)
$1/Y^{\text{sor (b)}}$	0,94 ($\pm 0,25$)	1,93 ($\pm 0,52$)	1,43 ($\pm 0,39$)	1,36 ($\pm 0,18$)
% (c)	62	50	29	28
R^2 (d)	0,9050	0,9503	0,9449	0,9537
SRMSE (e)	0,1268	0,0803	0,0888	0,0841
χ^2 pogreška (f)	10,18	6,45	7,13	6,76
Imidakloprid				
$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{des (a)}}$ (mg/kg)	86,29 ($\pm 0,40$)	61,59 ($\pm 0,61$)	73,17 ($\pm 0,46$)	75,09 ($\pm 0,45$)
$1/Y^{\text{sor (b)}}$	0,54 ($\pm 0,07$)	1,53 ($\pm 0,66$)	0,98 ($\pm 0,02$)	0,56 ($\pm 0,02$)
% (c)	20	42	25	35
R^2 (d)	0,8557	0,9256	0,9670	0,9616
SRMSE (e)	0,1851	0,0972	0,0802	0,0841
χ^2 pogreška (f)	14,86	11,89	5,14	6,76
Tiakloprid				
$(1/Y)\text{Ln}(XY)^{\text{des (a)}}$ (mg/kg)	97,66 ($\pm 4,11$)	73,39 ($\pm 2,32$)	85,14 ($\pm 3,21$)	93,11 ($\pm 5,16$)
$1/Y^{\text{sor (b)}}$	0,36 ($\pm 0,11$)	1,26 ($\pm 0,23$)	1,07 ($\pm 0,19$)	0,46 ($\pm 0,13$)
% (c)	47	32	44	37
R^2 (d)	0,9030	0,9924	0,9911	0,9748
SRMSE (e)	0,1333	0,0126	0,0169	0,0452
χ^2 pogreška (f)	10,71	1,01	1,36	3,63

(a), (b) – parametri desorpcije dobiveni modeliranjem Elovich-evim modelom (EM); (c) – desorbirana količina tijekom brze faze (1 h) u odnosu na desorbiranu količinu nakon 96 h; (d) – koeficijent višestruke determinacije; (e) – standardna pogreška modela; (f) – pogreška χ^2 testa.

Rezultati korelacijskih analiza skupnih podataka ovisnosti parametara svojstava tla o parametrima koji karakteriziraju sorpciju analiziranih neonikotinoida dobivenih EM modelom prikazani su u (Tablicama 20., 21. i 22.) Korelacijska analiza ukazala je na značajan, snažan i pozitivan utjecaj udjela OC i stupnja kondenzacije humusnih tvari (E465/E665) ($R^2 > 0,973$; $p < 0,001$) i umjeren utjecaj udjela fulvinskih kiselina ($OC_{(Ful.kis.)}$; ($R^2 > 0,927$; $p < 0,041$)) na sorbiranu količinu svih neonikotinoida utijekom 1. h reakcije koju karakterizira parametar $(1/Y)Ln(XY)^{sor}$. Nadalje, treba napomenuti da su na sorbirani udio svih insekticida u brzoj fazi reakcije značajno utjecali parametri HK i KIK, pri čemu su pri višim vrijednostima navedenih parametara utvrđene više sorbirane vrijednosti insekticida ($R^2 > 0,789$; $p < 0,020$). Suprotno prethodnom kod parametra $1/Y^{sor}$ koji karakterizira prekrivenost površine koloida tla s molekulama insekticida odnosno utječe na aktivacijsku energiju procesa kemisorpcije nije utvrđena uniformnost ponašanja kao kod prethodnog parametra. Naime, snažan pozitivan utjecaj udjela $OC_{(Hum.kis.)}$ i omjera E465/E665 pronađen je jedino kod sorpcije acetamiprida ($R^2 > 0,780$; $p < 0,022$). Prekrivenost površine koloida tla molekulama tiakloprida pozitivno je ovisila o građi humusnih tvari, odnosno njihovoj hidrofobnosti (omjer H/C) i polarnosti (omjeri O/C i (N+O)/C) te prisutnosti N atoma (omjer N/C) u sastavu humusnih tvari ($R^2 > 0,816$; $p < 0,013$). Jedino kod sorpcije imidakloprida nije utvrđen niti jedan pozitivan utjecaj analiziranih svojstava tla na parametar $1/Y^{sor}$.

Analogno sorpcijskim procesima, na količinu insekticida preostalu nakon brze faze desorpcije dominantno su utjecali udio OC i stupanj kondenzacije, odnosno omjer E465/E665 (Tablice 20., 21. i 22.). Uočava se jaka pozitivna ovisnost između navedenih parametara što upućuje na zaključak da su u tlima s višim udjelom OC i stupnjem kondenzacije pronađene manje desorbirane količine analiziranih neonikotinoida ($R^2 > 0,934$; $p = 0,001$). Nadalje, također pozitivna ovisnost udjela fulvinskih kiselina ($OC_{(Ful.kis.)}$) i parametra $(1/Y)Ln(XY)^{des}$ postignuta je kod desorpcije imidakloprida i tiakloprida ($R^2 > 0,934$; $p = 0,001$). Treba svakako istaknuti i umjeren do jak pozitivan učinak svojstava tla HK i KIK na parametar $(1/Y)Ln(XY)^{des}$ kod svih analiziranih neonikotinoida ($R^2 > 0,718$; $p < 0,045$). Prekrivenost površine koloida tla odnosno parametar $1/Y^{des}$ snažno je pozitivno ovisila o građi humusnih tvari odnosno njihovoj hidrofobnosti (omjer H/C) i polarnosti (omjeri O/C i (N+O)/C) ($R^2 > 0,866$; $p < 0,005$). Jedino kod desorpcije imidakloprida ovisnost $1/Y^{des}$ i omjera hidrofobnosti bila je snažna i negativna ($R^2 = -0,960$; $p < 0,001$).

Aseperi i sur. su proučavali sorpciju tiakloprida u tlima Velike Britanije te su utvrdili da primjena EM modela u objašnjenju sorpcijskog mehanizma nije opravdana zbog niske vrijednosti R^2 koje su bile u rasponu od 0,616 – 0,890, što je usporedivo s rezultatima dobivenih ovim istraživanjem. Nadalje, u istoj studiji vremenski period brze sorpcije trajao je 6 h, u kojem je sorbirano 88 – 99 % insekticida. Iako smo u našoj studiji pretpostavili kraći vremenski interval brze faze reakcije (1 h), sorbirana je gotovo identična količina insekticida (91 – 97 %) [¹³⁷]. Fernandez-Bayo i sur., u svojoj

studiji o sorpciji imidakloprida u španjolskim tlima, prepostavili su trajanje brze faze sorpcije od 1 h, u kojoj je sorbirano više od 80% insekticida u usporedbi s ukupnom količinom sorbiranom za 24 h. [266]. Prethodno spomenuta studija Aseperija i sur., potvrdila je da su vrijednosti sorpcijskog parametra $1/Y$ bile niže u tlima s većim sadržajem organske tvari te da je ravnoteža procesa postignuta unutar 6 h od početka reakcije. Upravo suprotno, Fernandez-Bayo i sur., primijetili su da je vrijednost $1/Y$ bila niža u tlima s nižim sadržajem organske tvari [266]. U našoj studiji uočili smo negativnu korelaciju $1/Y$ s udjelom organske tvari za sorpciju tiakloprida, ali je parametar $1/Y$ pri sorpciji acetamiprida pokazao pozitivnu ovisnost o udjelu OC. Osnovna pretpostavka EM modela je heterogenost površina koloidnih čestica tla i značajan utjecaj kemisorpcije. Modelne vrijednosti najbolje se slažu s eksperimentalnim vrijednostima za sorpciju acetamiprida i imidakloprida u tlu S1, što ukazuje na značajan utjecaj kemisorpcije. Međutim, za tla na kojima je primijenjen tiaklopid, lošije slaganje eksperimentalnih rezultata i onih dobivenih EM modelom može biti posljedica činjenice da ovaj model zanemaruje istodobne učinke procesa desorpcije [375].

4.3.3. Weber-Morris-ov model unutarčestične difuzije (WMM, engl. „Weber–Morris intraparticle diffusion model“)

Još je slabije slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i vrijednosti dobivenih modelom za procese sorpcije analiziranih neonikotinoida postignuto primjenom WM modela u odnosu na EM model. Vrijednosti koeficijenta R^2 u rasponu od 0,4635 do 0,9247; SRMSE od 0,1864 do 0,4025 i prosječna vrijednost pogreške χ^2 testa ≈ 21 % što ukazuje da ovaj model ne pruža odgovarajući opis ponašanja analiziranih insekticida (Tablica 25.). Ovim modelom procijenjena su dva parametra i to I^{sor} koji označava debljinu graničnog sloja, dok je k^{sor} konstanta brzine difuzije unutar čestice. Za sorpciju tiakloprida dobivene su značajno više vrijednosti I^{sor} (62,05 – 94,13 mg/kg) u odnosu na acetamiprid (49,19 – 64,65 mg/kg) i imidaklopid (44,89 – 57,82 mg/kg). Više vrijednosti ovog parametra ukazuju da je sorpcija tiakloprida više ovisna o debljini graničnog sloja (Kannan i Sundaram, 2001. iz Aseperi). Porast vrijednosti parametra k^{sor} acetamiprida bile su u rasponu tlo S2 < tlo S3 < tlo S4 < tlo S1, dok su za tiaklopid vrijednosti istog parametra bile obrnutog redoslijeda gdje su najveće vrijednosti zabilježene u tlu S2, a najniže u tlu S1. Parametar k^{sor} za imidaklopid bio je najviši u tlu S1 i najniži u tlu S2. Više vrijednosti parametra k^{sor} upućuju na to da su proces sorpcije tiakloprida u tlu S2 i sorpcija acetamiprida i imidakloprida u tlu S1 najjače kontrolirani brzinom unutarčestične difuzije. Nadalje, treba napomenuti da su vrijednosti I^{sor} za sve insekticide bile znatno više od odgovarajućih vrijednosti k^{sor} , što ukazuje na određeni stupanj kontrole graničnog sloja i da unutarčestična difuzija nije samo korak kontrole brzine [137].

Tablica 25. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni Weber-Morris-ovim (WMM) nelinearnim kinetičkim modelom koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid				
$I^{\text{sor (a)}}$ (mg/kg)	64,65 ($\pm 5,72$)	49,19 ($\pm 3,52$)	57,44 ($\pm 6,12$)	60,12 ($\pm 5,56$)
$k^{\text{sor (b)}}$ (mg/(kg/h ^{1/2}))	1,5228 ($\pm 0,0834$)	0,8680 ($\pm 0,0346$)	1,1771 ($\pm 0,3218$)	1,2236 ($\pm 0,1235$)
R^2 (c)	0,9172	0,7143	0,7370	0,8626
SRMSE (d)	0,1864	0,2956	0,2903	0,2055
χ^2 pogreška (e)	14,97	23,73	23,31	16,51
Imidakloprid				
$I^{\text{sor (a)}}$ (mg/kg)	57,82 ($\pm 10,53$)	44,89 ($\pm 8,30$)	49,38 ($\pm 9,0289$)	54,46 ($\pm 9,90$)
$k^{\text{sor (b)}}$ (mg/(kg/h ^{1/2}))	4,2423 ($\pm 2,4106$)	3,0995 ($\pm 1,9009$)	3,6554 ($\pm 2,0673$)	3,3227 ($\pm 2,2669$)
R^2 (c)	0,9247	0,9206	0,9244	0,9197
SRMSE (d)	0,1900	0,1979	0,1908	0,1990
χ^2 pogreška (e)	13,29	13,92	13,35	14,01
Tiakloprid				
$I^{\text{sor (a)}}$ (mg/kg)	94,13 ($\pm 5,68$)	62,05 ($\pm 7,83$)	75,38 ($\pm 10,11$)	84,60 ($\pm 9,21$)
$k^{\text{sor (b)}}$ (mg/(kg/h ^{1/2}))	0,6949 ($\pm 0,0935$)	2,0069 ($\pm 0,2534$)	1,9362 ($\pm 0,4587$)	1,2941 ($\pm 0,1124$)
R^2 (c)	0,7325	0,4635	0,5851	0,5524
SRMSE (d)	0,3061	0,4025	0,3204	0,3312
χ^2 pogreška (e)	24,58	35,31	29,36	30,11
(a), (b) – parametri sorpcije dobiveni modeliranjem Weber-Morris-ovim modelom (WMM); (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa				

Eksperimentalni podaci o desorpciji modelirani WMM modelom pokazali su vrlo dobro objašnjenje procesa desorpcije za imidakloprid u svim analiziranim tlima i acetamiprid u tlima S3 i S4 ($R^2 > 0,9576$; SRMSE $< 0,0765$ i $\chi^2 < 7,88$ %). Ovo je potkrijepljeno dobivenim statističkim parametrima, gdje je prilagodba eksperimentalnih podataka pomoću WMM modela generirala $R^2 > 0,9576$; SRMSE $< 0,0765$ i $\chi^2 < 7,88$ %) (Tablica 26.). Desorpcija tiakloprida koju opisuje WMM model dala je visoke vrijednosti pogreške χ^2 (15 do 30 %) što ukazuje na slabo slaganje između eksperimentalnih vrijednosti i onih dobivenih modelom. Procijenjene vrijednosti parametara I^{des} i k^{des} , koje ukazuju na utjecaj graničnog sloja i brzine unutarčestične difuzije na proces desorpcije, dane su u Tablici 26. Dobiveno je vrlo slično ponašanje kao u slučaju sorpcijskih procesa, što implicira na najviše

dobivene vrijednosti I^{des} za tiakloprid. Nadalje, kod svih analiziranih insekticida najveće vrijednosti I^{des} utvrđene su za tlo S1 što ukazuje da razlike između tala snažno utječu na proces desorpcije. Isto tako, primjetno je da su vrijednosti I^{des} više u odnosu na I^{sor} za sve insekticide. Dobivene vrijednosti parametara k^{des} niže su od onih dobivenih sorpcijskim procesima, prosječno manje za 1,7 puta u slučaju acetamiprida, 3,6 puta kod tiakloprida i 7,5 puta kod imidakloprida. Općenito, vrijednosti parametra k^{des} bile su najniže za desorpciju tiakloprida i kretale su se od 0,1931 do 0,7762 mg/(kg/h^{1/2}), pri čemu je najniža vrijednost parametra postignuta za tlo S1, a najveća za tlo S2. Ovakvo ponašanje ukazuje da su u procesima sorpcije i desorpcije primijenjenih insekticida uključeni različiti reakcijski mehanizmi, kao i da unutarčestična difuzija neće imati isti dominantni učinak u oba procesa te će se razlikovati i kod primijenjenih insekticida.

Tablica 26. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni Weber-Morrisov-im (WMM) nelinearnim kinetičkim modelom koji opisuje procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Parametri \ Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid				
$I^{\text{des (a)}}$ (mg/kg)	74,32 (±0,33)	50,76 (±0,46)	66,74 (±0,28)	67,99 (±0,89)
$k^{\text{des (b)}}$ (mg/kg/h ^{1/2})	0,5048 (±0,0438)	1,0661 (±0,1348)	0,9409 (±0,0945)	0,8867 (±0,0825)
R^2 (c)	0,6170	0,6819	0,9682	0,9576
SRMSE (d)	0,3896	0,2986	0,0654	0,0765
χ^2 pogreška (e)	32,68	24,03	5,96	7,88
Imidakloprid				
$I^{\text{des (a)}}$ (mg/kg)	86,55 (±0,39)	62,89 (±0,72)	73,70 (±0,26)	75,32 (±0,32)
$k^{\text{des (b)}}$ (mg/kg/h ^{1/2})	0,3675 (±0,0894)	0,8342 (±0,1656)	0,6652 (±0,0606)	0,3587 (±0,0726)
R^2 (c)	0,9999	0,9994	0,9999	0,9999
SRMSE (d)	0,0090	0,0235	0,0073	0,0109
χ^2 pogreška (e)	0,72	1,89	0,58	0,88
Tiakloprid				
$I^{\text{des (a)}}$ (mg/kg)	97,74 (±0,87)	74,02 (±1,26)	85,55 (±1,48)	93,26 (±0,85)
$k^{\text{des (b)}}$ (mg/kg/h ^{1/2})	0,1931 (±0,0745)	0,7762 (±0,1225)	0,6209 (±0,0978)	0,2605 (±0,0371)
R^2 (c)	0,5974	0,8860	0,7987	0,7477
SRMSE (d)	0,3578	0,1682	0,2356	0,2576
χ^2 pogreška (e)	30,12	14,78	18,56	20,46
(a), (b) – parametri desorpcije dobiveni modeliranjem Weber-Morrisov-im modelom (WMM); (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa				

Rezultati utjecaja fizikalno-kemijskih svojstava tla na procijenjene sorpcijsko/desorpcijske parametre dobivene WM modelom za analizirane neonikotinoide prikazani su u Tablicama 20., 21. i 22. Debljina graničnog sloja odnosno parametar I^{sor} koji je karakterizira dominantno ovisi o udjelu OC u tlima i stupnju kondenzacije humusnih tvari i to za sve analizirane neonikotinoide. Za sve neonikotinoide postignuta je jaka pozitivna korelacija parametra I^{sor} s udjelom OC ($R^2 > 0,975$; $p < 0,001$) te s omjerom E465/E665 ($R^2 > 0,976$; $p < 0,001$) (Tablice 20., 21. i 22.). Nadalje, treba napomenuti da će utjecaj na debljinu graničnog sloja čestica koloida tla pokazivati i vrsta humusnih tvari, odnosno udio fulvinskih kiselina ($\text{OC}_{(\text{Fulv.kis.})}$). Uočen je umjeren do jak utjecaj udjela $\text{OC}_{(\text{Fulv.kis.})}$ na granični sloj koloida ($R^2 > 0,725$; $p < 0,042$). Navedene korelacije ukazuju da će odvijanje reakcija sorpcije tiakloprida i difuzije na površini ili u porama čestica koloida tla dominantno biti kontrolirano debljinom graničnog sloja pri vezivanju molekula insekticida. Isto tako na debljinu graničnog sloja, a time i na procese sorpcije svih neonikotinoida znatan utjecaj uočen je i od strane HK i KIK, pri čemu su postignute međusobne značajne korelacije između navedenih svojstava tla i I^{sor} s vrijednostima $R^2 > 0,770$; $p < 0,026$. Parametar k^{sor} odnosno brzina reakcije difuzije unutar čestice dominantno će biti pod utjecajem udjela OC, ali samo kod reakcije sorpcije acetamiprida pri čemu je postignuta snažna pozitivna korelacija između navedenih parametara ($R^2 = 0,959$; $p < 0,001$). Utjecaj udjela OC na k^{sor} imidakloprida također je bio evidentan, ali je ovisnost bila umjerena ($R^2 = 0,775$; $p = 0,024$). Suprotno prethodno navedenom, utjecaj OC na k^{sor} tiakloprida bio je izrazito jak, ali negativan ($R^2 = -0,954$; $p < 0,001$). Nadalje, na brzinu difuzije acetamiprida pozitivno su utjecali i udio fulvinskih kiselina $\text{OC}_{(\text{Fulv.kis.})}$ ($R^2 = 0,748$; $p = 0,033$) te stupanj kondenzacije humusnih tvari izražen preko omjera E465/E665 ($R^2 = 0,994$; $p < 0,001$). Isto tako na ubrzanje procesa difuzije acetamiprida i imidakloprida značajno su utjecali HK i KIK ($R^2 > 0,853$; $p < 0,007$). Suprotno prethodno navedenom, jedino je brzina difuzije tiakloprida negativno korelirala s vrijednostima HK i KIK ($R^2 > -0,876$; $p < 0,004$). Indeksi polarnosti (omjeri (N+O)/C i O/C) huminskih tvari i prisutnost spojeva koji sadrže N i S odnosno omjeri N/C i S/C pokazali su izrazito jak utjecaj na k^{sor} tiakloprida ($R^2 > 0,854$; $p < 0,007$).

Na debljinu graničnog sloja (I^{des}) kod procesa desorpcije neonikotinoida dominantan utjecaj uočen je od strane udjela OC i stupnja kondenzacije humusnih tvari (Tablica 26.). Naime, navedena svojstva tla pokazala su jak pozitivan učinak na parametar I^{des} ($R^2 > 0,927$; $p = 0,001$) što ukazuje da se debljina graničnog sloja povećava s većim udjelom OC i stupnja kondenzacije humusnih tvari. Nadalje, pozitivan umjeren utjecaj na parametar I^{des} uočen je od strane građe humusnih tvari odnosno udjela huminskih kiselina $\text{OC}_{(\text{Fulv.kis.})}$, ali samo kod desorpcije imidakloprida i tiakloprida ($R^2 = 0,756$; $p = 0,030$). Nadalje, treba svakako istaknuti i pozitivan učinak HK i KIK prethodno navedenih insekticida na debljinu graničnog sloja ($R^2 > 0,719$; $p < 0,045$). Na brzinu difuzije kod procesa desorpcije (k^{des}) najjače su utjecali polarnost (omjeri (N+O)/C i O/C) huminskih tvari i prisutnost spojeva koji sadrže N

i S (omjeri N/C i S/C). Između navedenih parametara ostvarena je pozitivna umjerena do jaka ovisnost ($R^2 > 0,771$; $p < 0,025$).

Aseperi i sur. u svom istraživanju sorpcijskog ponašanja tiakloprida i tiametoksama u tlima s kontrastnim sadržajem OC proučavali su utjecaj unutarčestične difuzije na procese sorpcije, tj. je li mehanizam sorpcije kontroliran difuzijom. Njihovi rezultati ukazali su na slabu primjenjivost WMM modela, o čemu svjedoče niske vrijednosti parametra R^2 (0,217 – 0,717), tj. slabo slaganje između eksperimentalnih i modelnih vrijednosti. Pretpostavili su da debljina graničnog sloja između čestice i vodene faze može utjecati na difuziju insekticida na/u česticu, tzv. toplinska difuzija. Međutim, budući da su utvrdili slab učinak u primjeni WMM modela, pretpostavili su da Fickova difuzija u vodenoj fazi može biti popraćena drugim prigušenjima ukupnog prijenosa mase, kao što su van der Waalove sile između molekula insekticida i površine čestica tla ^[137]. U našim istraživanjima dobili smo znatno više vrijednosti I^{sor} (44,89 – 94,13 mg/kg), u usporedbi s Aseperijem i sur., (4,32 – 10,18 mg/kg), što ukazuje na veću debljinu graničnog sloja, a time i jači utjecaj unutarčestične difuzije na procese sorpcije. Nadalje, ista studija pokazala je da debljina graničnog sloja ovisi o količini OC u tlu, što je dokazano i našim istraživanjem. Upravo suprotno Fernandez-Bayo i sur., koji su proučavali sorpciju imidakloprida u španjolskom tlu, pronašli su da je granični sloj koji okružuje čestice tla imao važan učinak na početnu kinetiku sorpcije imidakloprida, odnosno sorpcijski procesi u tim tlima mogli bi se dobro opisati WMM modelom. Vrijednosti parametara I^{sor} i k^{sor} dobivenih u njihovoj studiji bile su u rasponu od 3,35 do 3,68 mg/kg odnosno od 0,026 do 0,037 ^[266]. Rodriguez-Liebana i sur. analizirali su kinetiku sorpcije tiakloprida u tlima Sredozemlja te su uspješno primijenili WMM model za opis sorpcijskog ponašanja s vrlo visokim R^2 (0,97). Također su dokazali niže vrijednosti parametara I^{sor} i k^{sor} (2,85 i 0,039) u usporedbi s našom studijom ^[263]. Sukladno našim rezultatima sorpcije sva tri neonikotinoida dobivenim u ovoj studiji, parametri I^{sor} bili su pozitivni, što ukazuje na brzu sorpciju u kratkom vremenskom periodu te objašnjava da sorpcija nije kontrolirana samo unutarčestičnom difuzijom, već i difuzijom u graničnom sloju ^[263].

4.3.4. Bifazni model kinetike prvoga reda (TSM engl. „The two-site model“)

Bifazni model kinetike prvoga reda pružio je izvrsnu prilagodbu eksperimentalnih podataka procesa sorpcije, što potvrđuju visoke R^2 vrijednosti ($> 0,9997$) i niske vrijednosti pogrešaka SRMSE (0,0011 – 0,0178) i prosječne vrijednosti pogreške χ^2 testa (0,10 – 1,58 %) u usporedbi sa svim ostalim testiranim modelima (Tablica 27.). Nadalje, kao što je ranije spomenuto kinetika sorpcije ispitivanih insekticida odvija se kao bifazni proces, gdje se uočavaju značajne razlike u brzinama svake faze reakcije. To znači ako je početna faza brza i trenutna, odnosno odvija se u prvih nekoliko sati reakcije nakon čega slijedi druga faza u kojoj je brzina reakcije mnogo sporija. Naprotiv, moguć je i suprotan

proces u kojem se uočava početni, dugotrajniji proces sorpcije. Stoga ove činjenice dovode do zaključka da bi se ovaj bifazni model trebao koristiti za opis sorpcije analiziranih neonikotinoida u svim tlima, a ne PFOM.

Tablica 27. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjenim Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) koji opisuju procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri	Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid					
$k_1^{\text{sor (a)}}$ (1/h)		0,0452 (±0,0117)	14,1762 (±2,7099)	0,1355 (±0,0130)	0,3827 (±0,1377)
$k_2^{\text{sor (b)}}$ (1/h)		11,2921 (±1,1083)	0,1135 (±0,0352)	12,4820 (±0,8839)	15,1937 (±0,4235)
$q_1^{\text{sor (c)}}$ (mg/kg)		11,06 (±0,98)	48,96 (±0,64)	12,12 (±0,452)	11,56 (±1,29)
$q_2^{\text{sor (d)}}$ (mg/kg)		66,44 (±0,62)	6,65 (±0,73)	56,32 (±0,38)	56,63 (±1,27)
R^2 (e)		0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SRMSE (f)		0,0107	0,0123	0,0058	0,0120
χ^2 pogreška (g)		0,96	1,10	0,51	1,07
Imidakloprid					
$k_1^{\text{sor (a)}}$ (1/h)		11,437 (±1,4196)	16,9243 (±0,5267)	10,0216 (±0,6042)	14,4948 (±1,6438)
$k_2^{\text{sor (b)}}$ (1/h)		0,0748 (±0,0202)	1,5279 (±0,3890)	0,1063 (±0,0161)	0,1637 (±0,0340)
$q_1^{\text{sor (c)}}$ (mg/kg)		73,83 (±0,93)	43,96 (±3,13)	62,80 (±0,53)	68,05 (±0,54)
$q_2^{\text{sor (d)}}$ (mg/kg)		12,65 (±1,17)	19,77 (±3,10)	10,79 (±0,60)	7,55 (±0,58)
R^2 (e)		0,9998	0,9997	0,9999	0,9999
SRMSE (f)		0,0131	0,0178	0,0075	0,0067
χ^2 pogreška (g)		1,16	1,58	0,67	0,59
Tiakloprid					
$k_1^{\text{sor (a)}}$ (1/h)		1,2472 (±0,0886)	21,8250 (±0,0225)	1,1266 (±0,2358)	0,1877 (±0,4233)
$k_2^{\text{sor (b)}}$ (1/h)		15,9947 (±0,8151)	2,4835 (±0,0235)	7,7060 (±0,9418)	8,9457 (±0,0475)
$q_1^{\text{sor (c)}}$ (mg/kg)		11,13 (±0,63)	19,12 (±4,35)	24,89 (±4,74)	7,89 (±0,80)
$q_2^{\text{sor (d)}}$ (mg/kg)		87,67 (±0,64)	55,57 (±4,30)	63,09 (±4,80)	85,61 (±0,77)
R^2 (e)		0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SRMSE (f)		0,0011	0,0131	0,0070	0,0066
χ^2 pogreška (g)		0,10	1,17	0,62	0,59
(a), (b), (c), (d) – konstante brzine ili sorbirane količine dobivene modeliranjem Bifaznim modelom kinetike prvog reda (TSM); (e) – koeficijent višestruke determinacije; (f) – standardna pogreška modela; (g) – pogreška χ^2 testa					

Parametri kinetike sorpcije za ispitivane insekticide dobiveni TSM modelom prikazani su u Tablici 27. Ovim modelom optimizirana su četiri parametra: konstante brzine reakcije (k_1^{sor} i k_2^{sor}) i količina sorbiranih insekticida (q_1^{sor} i q_2^{sor}) za svaku fazu reakcije. Vrlo slično ponašanje kod procesa sorpcije acetamiprida uočeno je u tlima S1, S3 i S4, gdje su brzine sorpcije veće u drugoj fazi reakcije (Tablica 27.). Jedino je u tlu S2 brzina sorpcije bila značajno viša u prvoj fazi reakcije. I sorpcija tiakloprida odvijala se na sličan način u analiziranim tlima kao i kod acetamiprida. Međutim, uočeno je nekoliko razlika u procesu sorpcije tiakloprida u odnosu na acetamiprid, u tlu S1 i S2 brzine sorpcije tiakloprida u obje faze bile su značajno veće, dok je u tlu S3 veća brzina sorpcije tiakloprida postignuta samo u prvoj fazi reakcije. Nadalje, zanimljivo je da se u tlu S4 sorpcija acetamiprida odvijala većim brzinama nego sorpcija tiakloprida. Brzine sorpcije imidakloprida bile su veće u prvoj fazi reakcije kod svih analiziranih tala. Najviša vrijednost sorbiranog acetamiprida u prvoj fazi reakcije postignuta je kod tla S2 (48,96 mg/kg) dok su kod preostalih tala sorbirane količine bile približno jednake ($\approx 11,5$ mg/kg). Sorbirane količine acetamiprida tijekom odvijanja druge faze reakcije u tlima bile su redosljeda: tlo S1 (66,44 mg/kg) > tlo S4 (56,63 mg/kg) > tlo S3 (56,32 mg/kg) > tlo S2 (6,65 mg/kg). Isti trend povećanja količine sorbiranog insekticida tijekom druge faze reakcije uočen je kod tiakloprida, ali s razlikom što su sorbirane količine bile u prosjeku 1,2 puta veće, osim u tlu S2 gdje je uočen 8,3 puta veći intenzitet sorpcije. Sorbirane količine imidakloprida tijekom prve faze reakcije bile su u rasponu od 43,96 mg/kg (tlo S2) do 73,83 mg/kg (tlo S1) i u prosjeku 3,6 i 5 puta bile su veće od sorbiranih količina acetamiprida odnosno tiakloprida tijekom odvijanja prve faze reakcije. Sorbirane količine imidakloprida tijekom odvijanja druge faze reakcije bile su značajno niže u odnosu na preostala dva insekticida.

Također, TSM model daje najbolje slaganje eksperimentalnih i modelnih podataka u usporedbi s ostalim testiranim modelima analiziranih insekticida u svim tlima i za procese desorpcije. Vrlo visoki R^2 (0,9999), niske vrijednosti SRMSE (0,0002 – 0,0076) i pogreške χ^2 testa (0,02 – 0,72%) opravdavaju primjenu ovog modela za objašnjenje procesa desorpcije analiziranih neonikotinoida (Tablica 28.). Primjena TSM modela kao superiornog modela u objašnjenju procesa desorpcije analiziranih insekticida ukazuje da se desorpcija također odvija u dvije faze reakcije karakterizirane različitim brzinama reakcije. Parametri kinetike desorpcije procijenjeni TSM modelom za analizirane neonikotinoide prikazani su u Tablici 28. Za razliku od procesa sorpcije acetamiprida brzina desorpcije (k_1^{des}) bila je intenzivnija tijekom odvijanja prve faze reakcije u tlima S1, S3 i S4. Uspoređujući vrijednost brzine desorpcije k_1^{des} i k_2^{des} najveća razlika u brzini bila je u tlu S3 (69 puta), nešto niža u tlu S4 (65 puta), a najmanja u tlu S1 (13 puta). Samo u tlu S2, k_2^{des} acetamiprida bila je veća tijekom odvijanja druge faze reakcije i to 21 puta. Ponašanje desorpcije tiakloprida bilo je slično kao i kod acetamiprida, ali samo u tlima S1 i S2. U tlu S1, k_1^{des} bio je 31 puta brži nego k_2^{des} , dok je u tlima S2, S3 i S4, k_2^{des} bio 31, 26 i 15 puta brži nego k_1^{des} . Brzine desorpcije imidakloprida bile su veće tijekom prve faze reakcije u tlima S1, S2 i S3, dok je u tlu S4 brzina bila veća u drugoj fazi reakcije.

Tablica 28. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjenim Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) koji opisuje procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Parametri	Tlo	Tlo S1	Tlo S2	Tlo S3	Tlo S4
Acetamiprid					
$k_1^{\text{des (a)}}$ (1/h)		1,6989 (±0,4831)	0,0715 (±0,0138)	1,7951 (±0,2964)	1,2687 (±0,2002)
$k_2^{\text{des (b)}}$ (1/h)		0,1326 (±0,0766)	1,5064 (±0,3155)	0,0259 (±0,0030)	0,0194 (±0,0031)
$q_1^{\text{des (c)}}$ (mg/kg)		2,34 (±0,78)	5,83 (±0,80)	3,07 (±0,23)	7,45 (±0,46)
$q_2^{\text{des (d)}}$ (mg/kg)		1,70 (±0,16)	8,30 (±0,91)	7,69 (±0,30)	3,25 (±0,22)
R^2 (e)		0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SRMSE (f)		0,0033	0,0077	0,0020	0,0019
χ^2 pogreška (g)		0,31	0,73	0,19	0,18
Imidakloprid					
$k_1^{\text{des (a)}}$ (1/h)		0,3843 (±0,2052)	0,4473 (±0,0473)	0,3980 (±0,1410)	0,1451 (±0,0332)
$k_2^{\text{des (b)}}$ (1/h)		0,0254 (±0,0125)	0,0633 (±0,0049)	0,0019 (±0,0051)	1,9899 (±0,9695)
$q_1^{\text{des (c)}}$ (mg/kg)		0,5495 (±0,0720)	5,3067 (±0,2494)	3,0137 (±0,4505)	2,3002 (±0,3102)
$q_2^{\text{des (d)}}$ (mg/kg)		2,9841 (±0,8596)	3,3578 (±0,2340)	1,7852 (±0,1092)	1,2222 (±0,3397)
R^2 (e)		0,9999	1	0,9999	0,9999
SRMSE (f)		0,0029	0,0002	0,0028	0,0010
χ^2 pogreška (g)		0,28	0,02	0,26	0,09
Tiakloprid					
$k_1^{\text{des (a)}}$ (1/h)		0,8057 (±0,0752)	0,0567 (±0,0067)	0,0888 (±0,0164)	0,1433 (±0,0266)
$k_2^{\text{des (b)}}$ (1/h)		0,0262 (±0,0041)	1,7781 (±0,3213)	2,2931 (±0,7705)	2,1306 (±0,7705)
$q_1^{\text{des (c)}}$ (mg/kg)		5,47 (±1,14)	5,36 (±0,23)	4,07 (±0,32)	1,91 (±0,20)
$q_2^{\text{des (d)}}$ (mg/kg)		0,27 (±0,01)	3,04 (±0,27)	3,58 (±0,37)	1,02 (±0,21)
R^2 (e)		0,9999	0,9999	0,9999	0,9999
SRMSE (f)		0,0076	0,0017	0,0018	0,0007
χ^2 pogreška (g)		0,72	0,16	0,17	0,06
(a), (b), (c), (d) – konstante brzine ili desorbirane količine dobivene modeliranjem Bifaznim modelom kinetike prvog reda (TSM); (e) – koeficijent višestruke determinacije; (f) – standardna pogreška modela; (g) – pogreška χ^2 testa					

Uspoređujući vrijednost brzine desorpcije k_1^{des} i k_2^{des} najveća razlika brzine bila je u tlu S3 (213 puta), a najmanja u tlu S2 (7 puta). Najveći iznos desorbiranog acetamiprida tijekom prve faze reakcije (q_1^{des}) uočen je u tlu S4 (7,45 mg/kg), a najmanji u tlu S1 (2,34 mg/kg), dok je u drugoj fazi reakcije najveći q_2^{des} acetamiprida bio u tlu S2 (8,30 mg/kg), a najmanji u tlu S1 (1,70 mg/kg). Različito od acetamiprida, vrijednosti količina desorbiranog tiakloprida u

prvoj fazi reakcije (q_1^{des}) bile su više od onih dobivenih tijekom druge faze (q_2^{des}). Najveće količine desorbiranog imidakloprida tijekom 1. i 2. faze reakcije desorpcije nađene su u tlu S2.

Analiza fizikalno-kemijskih svojstava tla na parametre sorpcije/desorpcije procijenjene TSM modelom prikazana je u Tablicama 29., 30. i 31. Vidljivo je da količina OC u tlu i stupanj kondenzacije odnosno omjer E465/E665 pokazuju negativnu jaku i statistički značajnu korelaciju s parametrom brzinom sorpcije u prvoj fazi reakcije, k_1^{sor} ($R^2 > -0,786$; $p < 0,021$). Suprotno tome, brzina prve faze sorpcije imidakloprida, k_1^{sor} značajno je bila veća pri višim udjelima OC i stupnja kondenzacije ($R^2 = 0,756$; $p = 0,031$). Utjecaj građe humusnih tvari odnosno prisutnost huminskih ($\text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$) i fulvinskih kiselina ($\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$) na k_1^{sor} svih neonikotinoida bio je gotovo zanemariv. Indeksi hidrofobnosti (omjer H/C) i polarosti (omjer (N+O)/C i O/C) huminskih tvari imali su umjeren do jak utjecaj na k_1^{sor} svih neonikotinoida, samo je utjecaj kod acetamiprida i tiakloprida bio pozitivan ($R^2 > 0,740$; $p < 0,036$), a kod imidakloprida negativan ($R^2 > -0,846$; $p < 0,008$). S druge strane prisutnost N i S pojava odnosno omjeri N/C i S/C pokazali su izrazito slab utjecaj na k_1^{sor} ($R^2 > 0,479$; $p > 0,005$). Na brzinu druge faze sorpcije, k_2^{sor} uočen je umjeren do jak utjecaj prisutnosti OC i omjera E465/E665. Treba napomenuti da je njihov utjecaj bio suprotan nego na k_1^{sor} , pa je utjecaj kod acetamiprida i tiakloprida bio pozitivan ($R^2 > 0,729$; $p < 0,040$), a kod imidakloprida je viši udio OC odnosno omjera E465/E665 utjecao na usporenje reakcije sorpcije ($R^2 > -0,795$; $p < 0,018$). Nadalje, građa humusnih tvari odnosno udio huminskih kiselina ($\text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$) negativno je utjecala na brzinu sorpcije imidakloprida u drugoj fazi odnosno na k_2^{sor} ($R^2 = -0,623$; $p < 0,099$), dok je prisutnost fulvinskih kiselina ($\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$) značajno ubrzala reakciju sorpcije druge faze ($R^2 = 0,797$; $p = 0,018$). Treba istaknuti da je na usporenje druge faze sorpcije jedino kod tiakloprida utjecala prisutnost spojeva koji su sadržavali u svom sastavu atome S i N (omjeri S/C i N/C) ($R^2 > -0,864$; $p < 0,006$). Nadalje, uočen je pozitivan jak učinak KIK-a i HK na brzinu sorpcije tiakloprida u drugoj fazi reakcije ($R^2 > 0,913$; $p < 0,002$), dok je povećani udio gline s umjerenim učinkom utjecao na usporenje reakcije druge faze ($R^2 = -0,665$; $p = 0,072$). Analizirajući udjele insekticida po pojedinim fazama reakcije (q_1^{sor} i q_2^{sor}) sorpcije mogu se uočiti njihove različite ovisnosti o analiziranim svojstvima tla. Tako se jedino kod imidakloprida s povećanjem OC tla i stupnja kondenzacije (omjer E465/E665) značajno povećavao sorbirani udio insekticida u prvoj fazi reakcije ($R^2 > 0,951$; $p < 0,001$). S druge strane, veće vrijednosti istih svojstava tla izrazito utječu na povećanje sorbiranog udjela acetamiprida i tiakloprida, ali u drugoj fazi reakcije ($R^2 > 0,865$; $p < 0,006$). Nadalje, jedino kod sorpcije tiakloprida uočen je umjereno jak učinak HK na sorbirani udio tiakloprida u drugoj fazi reakcije ($R^2 = 0,765$; $p = 0,027$).

Rezultati utjecaja fizikalno-kemijskih svojstava tla na desorpcijsko ponašanje analiziranih neonikotinoida prikazano je u Tablicama 29., 30. i 31. Na brzinu desorpcije acetamiprida (k_1^{des}) i tiakloprida u prvoj fazi reakcije dominantno su utjecali udio OC ($R^2 > 0,709$; $p < 0,049$) i stupanj

kondenzacije odnosno omjer E465/E665 ($R^2 > 0,816$; $p < 0,014$). Ova činjenica ukazuje da se brzina desorpcije odnosno k_1^{des} povećava s većim udjelom odnosno stupnjem kondenzacije spojeva organske faze tla. Nadalje, treba istaknuti i jak pozitivan učinak građe huminskih tvari odnosno udjela huminskih ($\text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$) i fulvinskih kiselina ($\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$) na k_1^{des} . Na k_1^{des} acetamiprida uočen je umjeren, ali statistički značajan učinak od strane udjela $\text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$ ($R^2 = 0,709$; $p = 0,049$), dok je kod desorpcije tiakloprida dominantan učinak na k_1^{des} utvrđen od udjela $\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$ ($R^2 = 0,850$; $p = 0,008$). Treba svakako istaknuti i jak pozitivan učinak parametara HK i KIK na proces desorpcije tiakloprida. Više vrijednosti navedenih parametara utjecale su na bržu reakciju desorpcije odnosno višu vrijednost k_1^{des} ($R^2 = 0,990$; $p < 0,001$ i $R^2 = 0,997$; $p < 0,001$ za korelacije s HK i KIK). Nadalje, na desorpciju tiakloprida tj. na k_1^{des} jak ali negativan učinak uočen je od strane pH ($R^2 = -0,796$; $p = 0,018$) i gline ($R^2 = -0,913$; $p = 0,002$). Interesantno je da na brzinu desorpcije prve faze imidakloprida niti jedan od analiziranih svojstava tla nije pokazao statistički značajan utjecaj. Udio OC i stupanj kondenzacije (omjer E465/E665) pokazali su značajan utjecaj jedino kod desorpcije acetamiprida, pri čemu je utjecaj na brzinu desorpcije u drugoj fazi reakcije od strane navedenih parametara bio negativan ($R^2 = -0,750$; $p < 0,032$). Nadalje, na desorpciju tiakloprida odnosno na konstantu k_2^{des} uočen je pozitivan jak učinak od strane pH ($R^2 = 0,838$; $p = 0,009$) i gline ($R^2 = 0,976$; $p < 0,001$). Isto tako, na usporenje k_2^{des} tiakloprida utjecale su i više vrijednosti parametara HK ($R^2 = -0,944$; $p < 0,001$) i KIK ($R^2 = -0,949$; $p < 0,001$). Zanimljivo je da je pH jedini parametar svojstava tla koji je pokazao jak pozitivan utjecaj na brzinu 2. faze reakcije desorpcije imidakloprida ($R^2 = 0,784$; $p = 0,021$). Preostali sorbirani udjeli (q_1^{des} i q_1^{des}) insekticida nakon procesa desorpcije pokazali su također određenu ovisnost o svojstvima tla. Pozitivan učinak na količinu acetamiprida u prvoj fazi reakcije odnosno na q_1^{des} uočen je samo od pH tla ($R^2 = 0,896$; $p = 0,003$), dok je kod tiakloprida povećanje vrijednosti pH i gline tla utjecalo na smanjenje q_1^{des} ($R^2 = -0,750$; $p < 0,032$). Na desorbiranu količinu tiakloprida u prvoj fazi reakcije desorpcije, q_1^{des} pozitivan jak utjecaj uočen je od strane polarnosti spojeva humusnih tvari prikazanih preko omjera O/C i (N+O)/C ($R^2 = 0,978$; $p < 0,001$) kao i spojeva koji su sadržavali u svom sastavu S (omjer S/C; $R^2 = 0,759$; $p = 0,029$). Indeksi hidrofobnosti (omjer H/C), polarnosti (omjer (N+O)/C i O/C) huminskih tvari te prisutnost atoma S i N u sastavu humusnih tvari (omjeri S/C i N/C) imali su umjeren do jak pozitivan utjecaj na desorbiranu količinu acetamiprida i tiakloprida u drugoj fazi reakcije, q_2^{des} ($R^2 = 0,723$; $p < 0,043$). Preostali parametri svojstava tla: HK, KIK, udio OC i fulvinskih kiselina $\text{OC}_{(\text{Ful.kis.})}$ te stupanj kondenzacije spojeva humusnih tvari (omjer E465/E665) utjecali su negativno na q_2^{des} , odnosno njihovim povećanjem smanjivala se količina insekticida preostala nakon procesa desorpcije u drugoj fazi reakcije ($R^2 = -0,732$; $p < 0,039$). Na desorbiranu količinu imidakloprida u drugoj fazi reakcije niti jedan od parametara svojstava tla nije pokazao statistički značajan utjecaj.

Salvestrini i sur. primjenili su TSM model u analizi kinetike sorpcije imidakloprida na tlima sjeverne Italije, pri čemu su model vrlo uspješno primjenili na kompletnim eksperimentalnim podacima ($R^2 = 0,81 - 0,97$). Pretpostavili su da se proces sorpcije imidakloprida sastoji od brze faze vezanja molekula na koloide tla (< 1 h), nakon čega slijedi mnogo sporija faza (nekoliko tjedana). Predložili su moguće objašnjenje za sorpcijsko ponašanje imidakloprida, tj. da su se otopljene molekule imidakloprida u otopini brzo i reverzibilno vezale za vanjsku površinu koloida tla, a zatim su mogle difundirati i vezati se za unutrašnjost pora. Naime, u brzoj fazi sorpcije, reverzibilno vezanje imidakloprida prevladava nad procesima kontroliranim difuzijom, što je također potvrđeno procesom desorpcije koja se završava unutar nekoliko sati nakon početka sorpcije ^[376].

Tablica 29. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije acetamiprida, dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) predstavljeni matičnim prikazom (N = 624; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 4 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom).

Parametri Svojstva tla	Sorpcija				Desorpcija			
	$k_1^{(f)}$	$k_2^{(g)}$	$q_1^{(h)}$	$q_2^{(i)}$	$k_1^{(j)}$	$k_2^{(k)}$	$q_1^{(l)}$	$q_2^{(m)}$
pH	0,106	0,154	0,098	–0,234	–0,302	0,023	0,896 ($p = 0,003$)	0,255
HK^(a)	–0,438	0,288	–0,448	0,576	0,445	–0,365	–0,501	–0,859 ($p = 0,006$)
KIK^(b)	–0,450	0,259	–0,455	0,587	0,512	–0,372	–0,671	–0,757 ($p = 0,030$)
glina	0,061	0,158	0,063	–0,216	–0,177	–0,027	0,685	0,494
OC^(c)	–0,789 ($p = 0,020$)	0,729 ($p = 0,040$)	–0,801 ($p = 0,017$)	0,865 ($p = 0,006$)	0,709 ($p = 0,049$)	–0,750 ($p = 0,032$)	–0,286	–0,965 ($p < 0,001$)
OC_(Hum.kis.)^(d)	–0,613	0,482	–0,591	0,565	0,775 ($p = 0,024$)	–0,610	–0,695	0,139
OC_(Ful.kis.)^(e)	–0,356	0,307	–0,376	0,479	0,255	–0,303	–0,105	–0,945 ($p < 0,001$)
Omjer E465/E665	–0,853 ($p = 0,007$)	0,756 ($p = 0,030$)	–0,860 ($p = 0,006$)	0,924 ($p = 0,001$)	0,821 ($p = 0,013$)	–0,810 ($p = 0,015$)	–0,451	–0,894 ($p = 0,003$)
Omjer H/C	0,740 ($p = 0,036$)	–0,744 ($p = 0,034$)	0,757 ($p = 0,030$)	–0,800 ($p = 0,017$)	0,599	0,716 ($p = 0,046$)	0,043	0,979 ($p < 0,001$)
Omjer N/C	0,479	–0,354	0,491	–0,611	–0,456	0,412	0,417	0,911 ($p = 0,002$)
Omjer S/C	0,347	–0,153	0,352	–0,492	–0,413	0,265	0,652	0,723 ($p = 0,043$)
Omjer O/C	0,865 ($p = 0,006$)	–0,821 ($p = 0,012$)	0,876 ($p = 0,004$)	–0,920 ($p = 0,001$)	–0,779 ($p = 0,023$)	0,835 ($p = 0,010$)	0,263	0,932 ($p = 0,001$)
Omjer (N+O)/C	0,865 ($p = 0,006$)	–0,822 ($p = 0,012$)	0,875 ($p = 0,004$)	–0,920 ($p = 0,001$)	–0,778 ($p = 0,023$)	0,835 ($p = 0,010$)	0,260	0,932 ($p = 0,001$)

(^a) – hidrolitička kiselost; (^b) – kapacitet izmjene kationa; (^c) – ukupni organski ugljik; (^d) – ugljik huminskih kiselina; (^e) – ugljik fulvokiselina; (^f) – (^m) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem TSM modelom.

Tablica 30. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije imidakloprida, dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) predstavljeni matičnim prikazom (N = 624; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 4 procijenjena parametara po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom).

Parametri Svojstva tla	Sorpcija				Desorpcija			
	$k_1^{(f)}$	$k_2^{(g)}$	$q_1^{(h)}$	$q_2^{(i)}$	$k_1^{(j)}$	$k_2^{(k)}$	$q_1^{(l)}$	$q_2^{(m)}$
pH	0,299	0,138	-0,266	-0,322	-0,673	0,784 ($p = 0,021$)	0,439	-0,700
HK ^(a)	0,359	-0,457	0,704	-0,161	-0,022	-0,116	-0,838 ($p = 0,009$)	0,205
KIK ^(b)	0,249	-0,473	0,683	-0,111	0,140	-0,295	-0,823 ($p = 0,012$)	0,296
glina	0,151	0,089	-0,323	-0,307	-0,468	0,558	0,518	-0,658
OC ^(c)	0,784 ($p = 0,021$)	-0,795 ($p = 0,018$)	0,951 ($p < 0,001$)	-0,647	-0,469	0,297	-0,978 ($p < 0,001$)	-0,330
OC _(Hum.kis.) ^(d)	0,086	-0,623	0,390	-0,399	0,230	-0,390	-0,322	-0,165
OC _(Ful.kis.) ^(e)	0,525	-0,364	0,653	-0,239	-0,334	0,246	-0,757 ($p = 0,030$)	0,001
Omjer E465/E665	0,727 ($p = 0,041$)	-0,862 ($p = 0,006$)	0,976 ($p < 0,001$)	-0,653	-0,352	0,155	-1,000 ($p < 0,001$)	-0,290
Omjer H/C	-0,875 ($p = 0,004$)	0,739 ($p = 0,036$)	-0,903 ($p = 0,002$)	0,701	-0,655	0,513	-0,904 ($p = 0,002$)	-0,470
Omjer N/C	-0,451	0,495	-0,745 ($p = 0,034$)	0,240	0,134	0,003	-0,806 ($p = 0,006$)	0,277
Omjer S/C	-0,166	0,371	-0,601	0,005	-0,200	0,336	0,759 ($p = 0,029$)	-0,386
Omjer O/C	-0,846 ($p = 0,008$)	0,868 ($p = 0,005$)	-0,982 ($p < 0,001$)	0,748 ($p = 0,033$)	0,535	-0,353	0,978 ($p < 0,001$)	0,446
Omjer (N+O)/C	-0,847 ($p = 0,008$)	0,868 ($p = 0,005$)	-0,982 ($p < 0,001$)	0,749 ($p = 0,032$)	0,537	-0,356	0,978 ($p < 0,001$)	0,447

(^a) – hidrolitička kiselost; (^b) – kapacitet izmjene kationa; (^c) – ukupni organski ugljik; (^d) – ugljik huminskih kiselina; (^e) – ugljik fulvokiselina; (^f) – (^m) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem TSM modelom.

Tablica 31. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije tiakloprida, dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) predstavljeni matičnim prikazom (N = 624; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 4 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom).

Parametri Svojstva tla	Sorpcija				Desorpcija			
	$k_1^{(f)}$	$k_2^{(g)}$	$q_1^{(h)}$	$q_2^{(i)}$	$k_1^{(j)}$	$k_2^{(k)}$	$q_1^{(l)}$	$q_2^{(m)}$
pH	0,046	−0,584	−0,137	−0,121	−0,796 ($p = 0,018$)	0,838 ($p = 0,009$)	−0,833 ($p = 0,010$)	0,242
HK^(a)	−0,412	0,914 ($p = 0,001$)	−0,585	0,765 ($p = 0,027$)	0,990 ($p < 0,001$)	−0,944 ($p < 0,001$)	0,320	−0,855 ($p = 0,007$)
KIK^(b)	−0,412	0,913 ($p = 0,002$)	−0,405	0,659	0,997 ($p < 0,001$)	−0,949 ($p < 0,001$)	0,439	−0,732 ($p = 0,039$)
glina	0,014	−0,665	0,212	−0,343	−0,913 ($p = 0,002$)	0,976 ($p < 0,001$)	−0,750 ($p = 0,032$)	0,532
OC^(c)	−0,786 ($p = 0,021$)	0,956 ($p < 0,001$)	−0,707 ($p = 0,050$)	0,966 ($p < 0,001$)	0,805 ($p = 0,016$)	−0,636	−0,194	−0,890 ($p = 0,003$)
OC_(Hum.kis.)^(d)	−0,579	0,287	0,578	−0,071	0,059	0,113	0,028	0,335
OC_(Ful.kis.)^(e)	−0,356	0,797 ($p = 0,018$)	−0,861 ($p = 0,006$)	0,873 ($p = 0,005$)	0,850 ($p = 0,008$)	−0,813 ($p = 0,014$)	0,047	−0,984 ($p < 0,001$)
Omjer E465/E665	−0,840 ($p = 0,009$)	0,983 ($p < 0,001$)	−0,549	0,898 ($p = 0,002$)	0,816 ($p = 0,014$)	−0,630	−0,119	−0,788 ($p = 0,020$)
Omjer H/C	0,753 ($p = 0,031$)	−0,856 ($p = 0,007$)	0,836 ($p = 0,010$)	−1,000 ($p < 0,001$)	−0,679	−0,512	−0,375	−0,925 ($p = 0,001$)
Omjer N/C	0,459	−0,923 ($p = 0,001$)	0,666	−0,831 ($p = 0,011$)	−0,969 ($p < 0,001$)	0,908 ($p = 0,002$)	−0,216	0,906 ($p = 0,002$)
Omjer S/C	0,308	−0,864 ($p = 0,006$)	0,400	−0,609	−0,995 ($p < 0,001$)	0,979 ($p < 0,001$)	−0,511	0,720 ($p = 0,044$)
Omjer O/C	0,865 ($p = 0,006$)	−0,933 ($p = 0,001$)	0,665	−0,958 ($p < 0,001$)	−0,724 ($p = 0,042$)	0,525	0,300	0,833 ($p = 0,010$)
Omjer (N+O)/C	0,865 ($p = 0,006$)	−0,932 ($p = 0,001$)	0,667	−0,959 ($p < 0,001$)	−0,723 ($p = 0,043$)	0,524	0,302	0,834 ($p = 0,010$)

(^a) – hidrolitička kiselost; (^b) – kapacitet izmjene kationa; (^c) – ukupni organski ugljik; (^d) – ugljik huminskih kiselina; (^e) – ugljik fulvokiselina; (^f) – (^m) – sorpcijsko/desorpcijski parametri dobiveni modeliranjem TSM modelom.

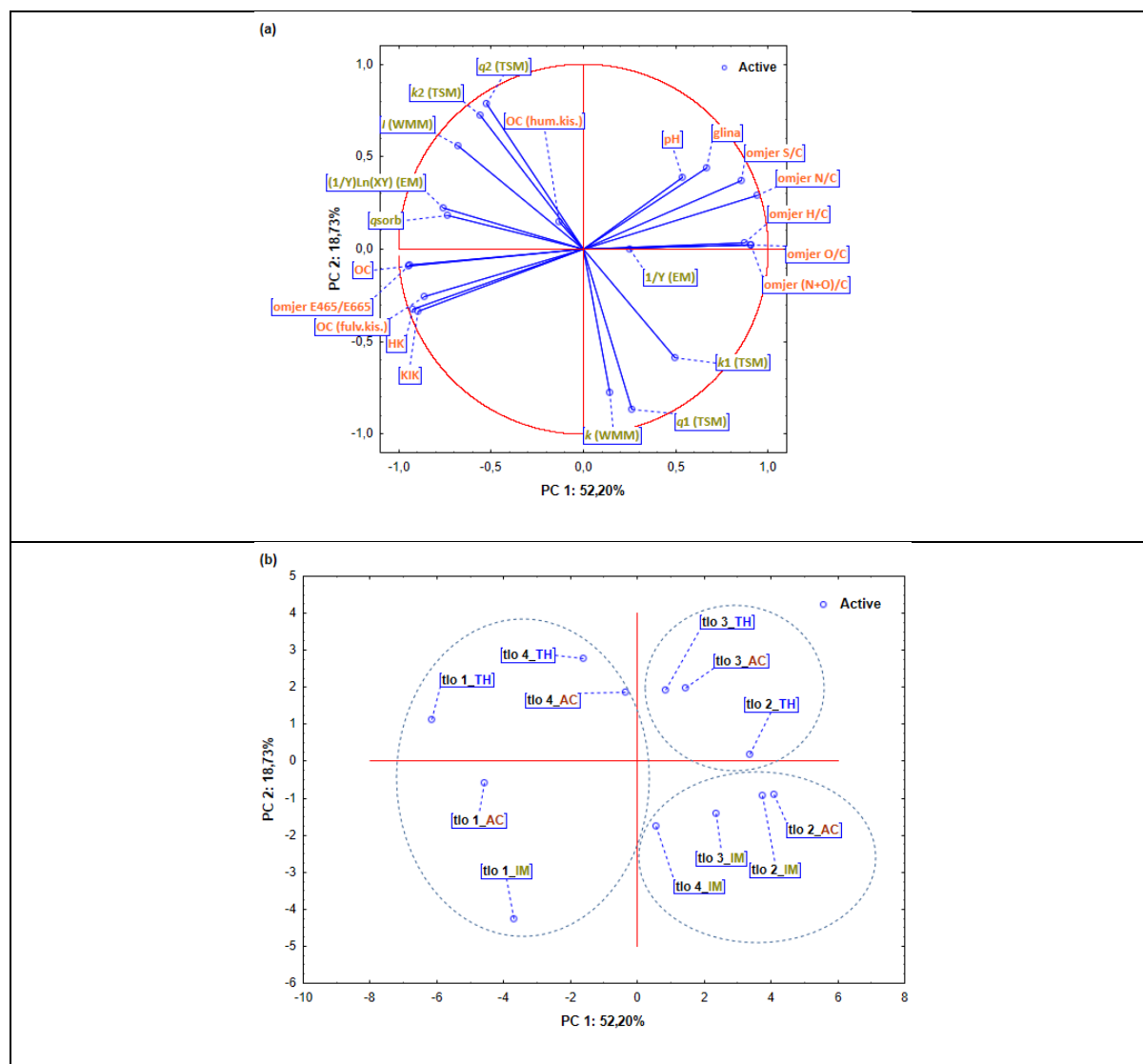
4.4. Određivanje dominantnih fizikalno-kemijskih svojstava tla na sorpcijsko/desorpcijske kinetičke procese acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Poradi utvrđivanja promjena u ponašanju sorpcije/desorpcije analiziranih insekticida za svaki tip tla te da bi se utvrdilo koja od fizikalno-kemijskih svojstava tla ima dominantan učinak na kinetiku sorpcije i desorpcije analiziranih neonikotinoida, iznimno je važno izvršiti sveobuhvatnu interpretaciju podataka. Iz tog razloga primjenjena je analiza glavnih komponenti (PCA) koja grupira fizikalno-kemijska svojstva tla i sorpcijsko/desorpcijske parametre insekticida u klastere. Dobiveni rezultati analize prikazani su na Slikama 30. a, b i 31. a, b, i Tablicama 32. i 33., posebno za proces sorpcije i desorpcije. Procijenjeni parametri sorpcije i desorpcije insekticida korišteni su kao varijable za analizu, fizikalno-kemijska svojstva tla kao dodatne varijable za analizu, insekticidi kao glavne aktivne varijable i tla kao grupna varijabla.

Rezultati PC analize za sorpciju analiziranih neonikotinoida u tlima prikazani su u Tablici 32., pri čemu je prikazano pet glavnih komponenti (PC1 – PC5) sa svojstvenim vrijednostima vektora većim od 1,0 koji su zadržani u analizi, % ukupne varijance i kumulativna varijanca. Za desorpcijske procese rezultati PC analize prikazani su u Tablici 33. uz zadržavanje u analizi četiri glavne komponente (PC1 – PC 5). S PC1 – PC5 moguće je objasniti 95,30 % ukupne varijance sorpcijskih procesa neonikotinoida na analiziranim tlima. Prva komponenta PC1 objašnjava više od polovice ukupne varijabilnosti modela u iznosu od 52,20 %, dok preostali dio od ukupne varijabilnosti u iznosu od 18,73; 9,96; 8,31 i 6,10 % otpada redom na preostale komponente PC2 – PC5. Kod procesa desorpcije četiri glavne komponente (PC1 – PC4) zadržane u analizi objašnjavaju nešto niži postotak ukupne varijance i to u iznosu od 91,98 %. Najveći udio u ukupnoj varijanci otpada na PC1 (59,5 %), zatim na PC2 16,76 %, PC3 8,13 % i na PC4 7,53 %.

Na Slikama 30 a, b prikazana je projekcija aktivnih varijabli (svojstva tla, procijenjeni parametri kinetike sorpcije analiziranih insekticida) i slučajeva (tla i insekticidi) u faktorskoj ravni. Na osnovu podjele fizikalno-kemijskih svojstava tla i procijenjenih parametara pri sorpciji neonikotinoida tla i insekticidi su grupirani u tri klastera: (1) klaster tala S2 – S4 na kojima se odvija sorpcija imidakloprida i tla S2 sa sorpcijom acetamiprida. Klaster je lokaliziran u prvom kvadrantu faktorske ravnine odnosno na pozitivnoj strani PC1. Od fizikalno-kemijskih svojstava tla u klasteru se nalaze parametri koji karakteriziraju polarnost građe humusnih tvari odnosno omjeri O/C i (N+O)/C, (2) klaster tla S3 sa sorpcijom tiakloprida i acetamiprida i tlo S2 sa sorpcijom tiakloprida. Navedeni klaster također zauzima pozitivnu stranu PC1 i smješten je u drugom kvadrantu faktorske ravnine. U ovom klasteru smješten je velik broj fizikalno-kemijskih svojstava tla i to: udio pH i gline, omjeri H/C, N/C, S/C, O/C i (N+O)/C, i (3) klaster tala S4 sa sorpcijom tiakloprida i acetamiprida te tla S1 sa sorpcijom svih analiziranih neonikotinoida. U klasteru lokalizirana svojstva tla su udio OC, udio

huminskih ($OC_{(Hum.kis.)}$) i fulvinskih kiselina ($OC_{(Fulv.kis.)}$), omjer E465/E665 te HK i KIK. Klaster je lokaliziran na negativnoj strani PC1 u trećem i četvrtom kvadrantu faktorske ravnine.



Slika 30 a, b. Rezultati ovisnosti fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri za kinetičke procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima prikazani analizom glavnih komponenti (PCA) i predstavljeni s dvije glavne komponente (PC1 i PC2). Projekcije (a) aktivnih varijabli (parametri sorpcije analiziranih insekticida dobiveni primjenom modela i fizikalno-kemijski parametri tla) i (b) slučajevi (tla i insekticidi) na faktorskoj ravnini.

Na osnovu parametara sorpcije lokaliziranih u klasteru (1): $1/Y$ (EM model), k (WMM model) i k_1 i q_1 (TSM) može se zaključiti da će na procese sorpcije imidakloprida na tlima S2 – S4, kao i sorpcije acetamiprida na tlo S2 biti evidentan učinak difuzije, odnosno njezina brzina će biti ključan parametar za odvijanje procesa. Nadalje, proces sorpcije ovisit će i o prekrivenosti površine koloida tla s molekulama insekticida, a reakcija će biti izrazit bifazan proces u kojem će najvažniji dio reakcije biti 1. faza, odnosno prvih 15. min reakcije. Od fizikalno-kemijskih svojstava tla na sorpciju će primarno

utjecati polarnost humusnih tvari. U klasteru (2), od procijenjenih parametara sorpcije jedino je lokaliziran $1/Y$ (EM model) parametar. Može se uočiti da će na brzinu sorpcije tiakloprida u tlima S2 i S3, kao i acetamiprida na tlu S2 prvenstveno utjecati proces difuzije, kao i udio pH, gline i parametara koji karakteriziraju građu i polarnost organske faze tla. Najjači utjecaj difuzije, hidrofobnost i polarnost građe organske faze tla imati će najjači utjecaj na sorpciju tiakloprida na tlu S2. U trećem klasteru, lokalizirano je tlo S1 na kojem se odvijaju procesi sorpcije sva tri analizirana neonikotinoida, kao i tlo S4 na kojem se odvija sorpcija acetamiprida i tiakloprida. Proces sorpcije tiakloprida i acetamiprida u tlu S4 biti će dominantno ovisan o udjelu humuskih kiselina u tlu koje će imati izrazit utjecaj na drugu fazu reakcije sorpcije. Naime, brzina sorpcije i sorbirani udio druge faze reakcije (k_2 , q_2) dobiveni TSM modelom locirani su u trećem kvadrantu faktorske ravnine, odnosno definiraju negativnu stranu PC1. U istom kvadrantu lokaliziran je i parametar I (WMM model) što također ukazuje na znatan utjecaj debljine graničnog sloja na proces sorpcije acetamiprida i tiakloprida. U klasteru (3), ali u četvrtom kvadrantu faktorske ravnine nalazi se tlo S1 na kojem se odvija proces sorpcije acetamiprida i imidakloprida koji je dominantno pod utjecajem udjela OC i fulvinskih kiselina ($OC_{(Fulv.kis.)}$), ali i stupnjem kondenzacije humusnih tvari tla (omjer E465/E665). Svakako treba napomenuti da i udio HK i KIK također utječe na proces sorpcije navedenih insekticida u tlu S1. Tlo S1, ali sa sorpcijom tiakloprida locirano je također u (3) klasteru, ali u trećem kvadrantu faktorske ravnine. U ovom tlu proces sorpcije je dominantno ovisan o udjelu OC u tlu, a prva faza reakcije prikazana preko $(1/Y)\ln(XY)$ parametra, predstavlja ograničavajući čimbenik na ukupnu brzinu procesa sorpcije, a time i na ukupnu sorbiranu količinu insekticida.

Interpretacija glavnih komponenti (PC1 – PC5) provedena je primjenom svojstvenih vektora (Tablica 32.). Komponentu PC1 koja predstavlja najveći udio ukupne varijabilnosti (52,50 %) definiraju varijable fizikalno-kemijskih svojstava tla: pH, KIK, udio OC te omjeri E465/E665, N/C, S/C, O/C i (N+O)/C. Najviša vrijednost svojstvenog vektora utvrđena je za varijablu udio OC (–0,278), dok su vrijednosti svih preostalih varijabli bili unutar 10 % razlike od vrijednosti varijable OC (min. vrijednost 0,25). Poradi odabira najvažnijih varijabli koje uz OC karakteriziraju glavnu komponentu PC1 analizirane su korelacije varijable OC s preostalim varijablama. Varijabla OC pokazala je jake korelacije sa svim navedenim varijablama (apsolutna vrijednost $> 0,761$), osim s varijablom pH gdje je korelacija bila vrlo slaba (–0,338). Nadalje, niti jedna varijabla procijenjenih parametara sorpcije nije definirala glavnu komponentu PC1. Na osnovu navedenog, varijable udio OC i pH odabrane su kao dominantni pokazatelji komponente PC1. Suprotno prethodno navedenom, PC2 komponenta definirana je samo parametrima sorpcije, ali ne i svojstvima tla. Varijabla q_1 (TSM) pokazala je najvišu vrijednost svojstvenog vektora u definiciji PC2 (–0,425), dok su se vrijednosti svojstvenih vektora varijabli, k_2 (TSM), q_2 (TSM) i k (WMM) razlikovale više od 10 % od svojstvenog vektora q_1 (TSM). Stoga je varijabla q_1 (TSM) odabrana kao jedini pokazatelj u definiranju komponente PC2. U komponenti PC 3,

dominaciju je pokazala varijabla HK (–0,490), dok vrijednosti svojstvenih vektora preostalih varijabli (udio gline, omjer H/C i procijenjeni parametar 1/Y (EM)) značajno su se više razlikovali od 10 % vrijednosti vektora HK. Udio huminskih i fulvinskih kiselina ($OC_{(Hum.kis.)}$ i $OC_{(Fulv.kis.)}$) su jedine varijable koje su definirale komponentu PC4, s vrijednostima svojstvenih vektora –0,582 i 0,262. Budući da je varijabla $OC_{(Hum.kis.)}$ dominirala u definiciji komponente PC4, ona je i odabrana kao jedini njezin pokazatelj. U definiciji zadnje komponente PC5 sudjelovale su varijable procijenjenih sorpcijskih parametara: k_2 (TSM), $(1/Y)\ln(XY)$ (EM) i I (WMM). Varijable k_2 (TSM), $(1/Y)\ln(XY)$ (EM) bile su sličnih vrijednosti svojstvenih vektora (–0,413 i –0,415). Međusobna korelacija navedenih varijabli bila je izrazito slaba (–0,359) te su stoga obje varijable zadržane u definiciji PC5.

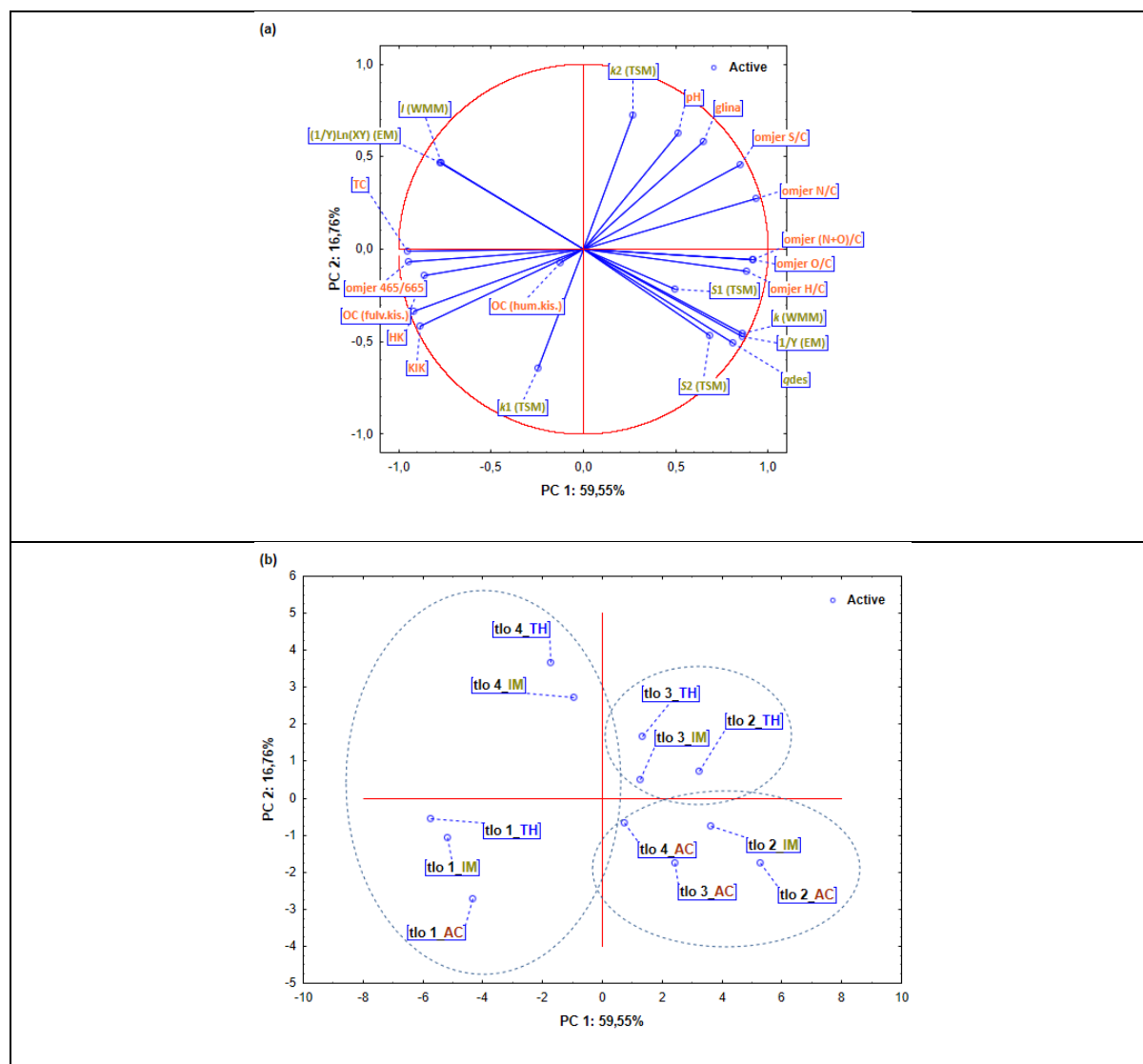
Tablica 32. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri kinetičkih procesa sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima. Doprinos varijabli u ukupnoj varijabilnosti prikazan je s pet glavnih komponenti (PC1 – PC5) i vrijednostima svojstvenih vektora.

Glavne komponente	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4	PC 5
Parametri					
Svojstvena vrijednost	11,48	4,12	2,19	1,83	1,34
% Ukupne varijance	52,20	18,73	9,96	8,31	6,10
Kumulativno %	52,20	70,93	80,89	89,21	95,30
Vlastiti vektori					
HK ^(a)	0,157	0,191	–0,490	–0,006	–0,107
pH	–0,272	–0,159	0,086	0,126	0,009
KIK ^(b)	–0,264	–0,164	0,191	0,048	0,067
glina	0,197	0,217	–0,363	–0,189	0,009
OC ^(c)	–0,278	–0,045	–0,184	–0,062	0,083
OC_(Hum.kis.) ^(d)	–0,038	0,072	0,201	–0,582	0,381
OC_(Ful.kis.) ^(e)	–0,253	–0,127	–0,130	0,262	–0,107
omjer E465/E665	–0,277	–0,042	–0,103	–0,161	0,152
omjer H/C	0,257	0,017	0,315	0,001	–0,023
omjer N/C	0,277	0,143	–0,016	–0,130	0,002
omjer S/C	0,253	0,182	–0,221	–0,108	–0,034
omjer O/C	0,268	0,013	0,225	0,136	–0,118
omjer (N+O)/C	0,268	0,012	0,226	0,135	–0,117
k_1 (TSM) ^(f)	0,147	–0,290	0,023	0,084	–0,413
k_2 (TSM) ^(g)	–0,165	0,358	0,061	0,094	0,243
q_1 (TSM) ^(h)	0,077	–0,425	–0,173	–0,184	–0,028
q_2 (TSM) ⁽ⁱ⁾	–0,154	0,380	0,151	0,029	–0,148
$(1/Y)\ln(XY)$ (EM) ^(j)	–0,223	0,109	–0,048	–0,206	–0,415
1/Y (EM) ^(k)	0,075	–0,001	0,394	–0,362	–0,143
I (WMM) ^(l)	–0,200	0,276	0,064	–0,061	–0,358
k (WMM) ^(m)	0,042	–0,381	–0,117	–0,362	–0,082

(a) – hidrolitička kiselost; (b) – kapacitet izmjene kationa; (c) – ukupni organski ugljik; (d) – ugljik huminskih kiselina; (e) – ugljik fulvokiselina; (f – m) – parametri dobiveni modeliranjem Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima

Rezultati procesa desorpcije analiziranih neonikotinoida u ovisnosti o fizikalno-kemijskim svojstvima tla prikazani su na Slici 31. a i b. i u Tablici 33. U faktorskoj ravni (Slika 31. a) prikazanoj s prve dvije glavne komponente (PC1 i PC2) uočava se raspodjela tala i insekticida u tri klastera kao i kod procesa sorpcije. Klaster (1) s desorpcijom acetamiprida s tala S2 – S4 i desorpcijom imidakloprida s tla S2, a lokaliziran je u prvom kvadrantu i definira pozitivnu stranu komponente PC1. Od fizikalno-kemijskih svojstava tla u klasteru se nalaze: indeksi polarnosti i hidrofobnosti (omjeri O/C, (N+O)/C i H/C) te procijenjeni parametri udjela insekticida u prvoj i drugoj fazi reakcije (q_1 i q_2 (TSM)), brzine difuzije (k (WMM)), prekrivenosti površine molekulama insekticida ($1/Y$ (EM)) te desorbirani udio insekticida s tla (q^{des}). Klaster (2) koji također definira pozitivnu stranu PC1, ali je smješten u drugom kvadrantu faktorske ravnine prikazuje desorpciju tiakloprida s tala S3 i S2 i imidakloprida s tla S3. U klasteru su lokalizirana svojstva tla i to: udio gline, pH, omjeri koji se odnose na prisutnost S i N u građi humusnih tvari, a od procijenjenih parametara samo brzina druge faze reakcije desorpcije (k_2 (TSM)). U zadnjem (3). klasteru lokalizirani su parametri karakterizacije organske tvari tla i to: udio OC, huminskih ($OC_{(Hum.kis.)}$) i fulvinskih kiselina ($OC_{(Fulv.kis.)}$), stupanj kondenzacije u humusnim tvarima (E465/E665), ali i anorganski pokazatelji: KIK i HK. Od procijenjenih parametara u klasteru su uočeni: brzina u prvoj fazi reakcije (k_1 (TSM)), debljina graničnog sloja (I (WMM)) i sorbirana količina insekticida u prvoj fazi reakcije ($(1/Y) \ln(XY)$ (EM)). Varijable u klasteru (3) definiraju negativnu stranu PC1, a klaster je smješten u trećem i četvrtom kvadrantu faktorske ravnine.

Kako je prethodno navedeno na intenzitet desorpcije acetamiprida u tlima S2 – S4 i imidakloprida s tla S2 dominantno će utjecati građa organske tvari, odnosno njezina hidrofilitnost i polarnost. Nadalje, proces desorpcije biti će bifazan s različitim brzinama u pojedinoj fazi procesa, a time i različitim desorbiranim udjelima insekticida. Na ukupnu brzinu procesa desorpcije izrazit utjecaj imati će i proces difuzije, ali i prekrivenost koloida tla s molekulama insekticida. Na proces desorpcije tiakloprida i imidakloprida s tla S3, kao i tiakloprida s tla S2 evidentan je primaran utjecaj pH tla i udjela gline, ali i građe organske tvari i to humusnih tvari koje u svom sastavu posjeduju spojeve s N i S. Kako je proces desorpcije također bifazna reakcija uočava se da će brzina druge faze reakcije imati izrazit utjecaj na ukupnu brzinu procesa. Desorpcija tiakloprida i imidakloprida s tla S4 dominantno će se odvijati u dvije faze, s time da će brzina prve faze reakcije, odnosno količina insekticida sorbirana u toj fazi primarno utjecati na ukupnu brzinu procesa desorpcije. Isto tako, na odvijanje procesa desorpcije limitirajući čimbenik biti će i debljina graničnog sloja, na način da će veća debljina graničnog sloja usporavati ukupnu brzinu procesa. Dominantan čimbenik koji će utjecati na brzinu desorpcije sva tri neonikotinoida s tla S1 je organska tvar, odnosno njezina ukupna količina, ali i prisutnost huminskih i fulvinskih kiselina te stupanj kondenziranosti strukture organske faze tla. Također, na proces desorpcije zamijećen je utjecaj i HK i KIK tla.



Slika 31 a i b. Rezultati ovisnosti fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri za kinetičke procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima prikazani analizom glavnih komponenti (PCA) i predstavljeni s dvije glavne komponente (PC1 i PC2). Projekcije (a) aktivnih varijabli (parametri desorpcije analiziranih insekticida dobiveni primjenom modela i fizikalno-kemijski parametri tla) i (b) slučajevi (tla i insekticidi) na faktorskoj ravni.

Vrijednosti svojstvenih vektora fizikalno-kemijskih svojstava tla i procijenjenih parametara desorpcije s doprinosima u definiciji pojedinih glavnih komponenti prikazani su u Tablici 33. Vidljivo je da najjači utjecaj na definiciju PC1 pokazuje udio OC (–0,263). Treba svakako napomenuti da i preostale varijable pH tla, stupanj kondenzacije (omjer E465/E665), omjer N/C, kao i polarnost organske faze tla (omjeri O/C i (N+O)/C), kao i brzina difuzije pokazuju znatan utjecaj na definiciju PC1 komponente. Sve navedene varijable nalaze se unutar 10 % razlike vrijednosti dominantne varijable udjela OC. Stoga je analizirana i međusobna ovisnost svih navedenih varijabli s udjelom OC.

Ovisnost između OC i varijabli E465/E665, N/C, O/C i (N+O)/C bila je izrazito jaka, s apsolutnom vrijednošću $R^2 > 0,895$. Sukladno navedenom ove varijable nisu uzete za karakterizaciju komponente PC1. Korelacija varijable OC s k (WMM) je također bila jaka s vrijednošću $R^2 = -0,757$ pa ni ova varijabla nije uzeta za karakterizaciju PC1. Jedino je korelacijska ovisnost varijable OC i pH bila vrlo slaba s $R^2 = -0,338$ te su iz tog razloga udio OC tla i pH tla jedine varijable koje su odabrane za karakterizaciju glavne komponente PC1. Glavna komponenta PC2 većinskim dijelom je definirana parametrima desorpcije neonikotinoide: k_2 i q_2 (TSM); $1/Y$, $(1/Y)\ln(XY)$ (EM) i I (WMM)) s vrijednostima svojstvenih vektora: 0,377; -0,243; 0,244; -0,247 i 0,244. Jedina varijabla svojstava tla uključena u definiciju PC2 komponente bila je omjer S/C (0,237). Najviša vrijednost svojstvenog vektora u definiciji PC2 utvrđena je kod k_2 (TSM) u iznosu od 0,377. Kako su svojstvene vrijednosti svih preostalih varijabli znatno odstupale i to više od 10 % svojstvene vrijednosti vektora k_2 (TSM), navedena varijabla je uzeta kao jedini pokazatelj komponente PC2. U glavnoj komponenti PC3 dominirala je vrijednost svojstvenog vektora varijable $OC_{(Hum.kis.)}$ s vrijednošću od -0,545. Varijabla k_1 (TSM) s vrijednošću svojstvenog vektora -0,524 pokazala je sličnu vrijednost (unutar 10 % u odnosu na $OC_{(Hum.kis.)}$) pa je testirana njezina ovisnost s varijablom $OC_{(Hum.kis.)}$. Njihova međusobna korelacija bila je vrlo slaba ($R^2 = -0,314$). Udio gline s vrijednošću svojstvenog vektora: -0,309 razlikovala se više od 10 % od vrijednosti vektora varijable $OC_{(Hum.kis.)}$. Na osnovu svega navedenog varijable $OC_{(Hum.kis.)}$ i k_1 (TSM) odabrane su za definiranje glavne komponente PC3. Varijable pH, $OC_{(Fulv.kis.)}$, omjer H/C i q_1 (TSM) sudjeluju u definiranju PC4. Od navedenih varijabli najveću vrijednost svojstvenog vektora posjeduje varijabla HK (-0,417), dok je varijabla q_1 (TSM) unutar razlike od 10 % svojstvenih vrijednosti varijable HK. Korelacijska ovisnost između varijabli q_1 (TSM) i HK bila je izrazito slaba ($R^2 = -0,347$), stoga je ova varijabla uz varijablu HK zadržana za definiciju komponente PC4. Vrijednosti svojstvenih vektora varijabli $OC_{(Fulv.kis.)}$ i omjer H/C s vrijednostima svojstvenih vektora u iznosu od -0,296 i 0,320 znatno su odstupale od max vrijednosti 10 % te stoga nisu bile prikladne za objašnjenje komponente PC4.

Na temelju primjenjenih testova PCA i korelacijske analize, utvrđeno je da su fizikalno-kemijska svojstva tla: pH, hidrolitička kiselost (HK), udio OC, ali i prisutnost huminskih kiselina ($OC_{(Fulv.kis.)}$) pokazali dominantan utjecaj na kinetiku sorpcije/desorpcije neonikotinoide. Na temelju PCA rezultata, svaka glavna komponenta (PC) objasnila je određeni postotak varijacija u ukupnom skupu podataka. Ovaj postotak ukazuje na faktor težine kada su varijance iz svake glavne komponente (PC) podijeljene kumulativnom varijancom (95,30 % i 91,98 % za proces sorpcije i desorpcije; (Tablice 32. i 33.), a koja je dobivena iz glavnih komponenti sa svojstvenim vrijednostima većim od 1. Faktori težine za procese sorpcije za varijable u PC1 (pH i OC), PC2 (q_1 (TSM)), PC3 (HK), PC4 ($OC_{(Hum.kis.)}$) i PC5 (k_1 (TSM) i $(1/Y)\ln(XY)$) iznosile su 0,55; 0,20; 0,10; 0,09 i 0,06. Za procese desorpcije faktori

težine za PC1 (pH i OC), PC2 (k_2 (TSM)), PC3 (k_1 (TSM) i OC_(Hum.kis.)) i PC4 (HK i q_1 (TSM)) bili su 0,65; 0,18; 0,09 i 0,08.

Tablica 33. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri kinetičkih procesa desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima. Doprinos varijabli u ukupnoj varijabilnosti prikazan je s četiri glavne komponente (PC1 – PC4) i vrijednostima svojstvenih vektora.

Glavne komponente Parametri	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
Svojstvena vrijednost	13,10	3,69	1,79	1,66
% Ukupne varijance	59,55	16,76	8,13	7,53
Kumulativno %	59,55	76,31	84,45	91,98
Vlastiti vektori				
HK ^(a)	0,142	0,327	-0,162	-0,417
pH	-0,254	-0,176	0,145	-0,029
KIK ^(b)	-0,245	-0,217	0,100	0,109
glina	0,180	0,303	-0,309	-0,198
OC ^(c)	-0,263	-0,007	-0,143	-0,172
OC_(Hum.kis.) ^(d)	-0,034	-0,037	-0,545	0,494
OC_(Ful.kis.) ^(e)	-0,238	-0,073	0,216	-0,296
omjer E465/E665	-0,261	-0,035	-0,219	-0,045
omjer H/C	0,244	-0,063	0,122	0,320
omjer N/C	0,259	0,141	-0,126	0,096
omjer S/C	0,234	0,237	-0,172	-0,105
omjer O/C	0,253	-0,030	0,233	0,167
omjer (N+O)/C	0,253	-0,031	0,233	0,169
k_1 (TSM) ^(f)	-0,068	-0,334	-0,524	-0,177
k_2 (TSM) ^(g)	0,074	0,377	0,179	0,033
q_1 (TSM) ^(h)	0,137	-0,112	0,158	-0,394
q_2 (TSM) ⁽ⁱ⁾	0,190	-0,243	-0,130	0,064
(1/Y)Ln(XY) (EM) ^(j)	-0,214	0,244	0,009	0,212
1/Y (EM) ^(k)	0,238	-0,247	0,007	-0,083
I (WMM) ^(l)	-0,213	0,244	0,007	0,213
k (WMM) ^(m)	0,238	-0,237	-0,097	-0,084

^(a) – hidrolitička kiselost; ^(b) – kapacitet izmjene kationa; ^(c) – ukupni organski ugljik; ^(d) – ugljik huminskih kiselina; ^(e) – ugljik fulvokiselina; ^(f – m) – parametri dobiveni modeliranjem Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima

Odnosi između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije/desorpcije analiziranih neonikotinoida u tlima, a odabranih PC analizom analizirani su višestrukom linearnom regresijom. Višestruka linearna regresija određuje kumulativan učinak različitih svojstava tla na parametre sorpcije/desorpcije što dovodi do linearnog prediktivnog modela za sorpcijski/desorpcijski kapacitet tla za insekticide. Regresijski odnosi između odabranih svojstava tla: pH tla, hidrolitička kiselost (HK), udio OC i huminskih hiselina ($OC_{(Hum.kis.)}$) i procijenjenih parametara sorpcije: q_1^{sor} (NELM), k_1^{sor} (NELM) i $(1/Y)\ln(XY)^{sor}$ te desorpcije: q_1^{des} (NELM), k_1^{des} (NELM) i k_2^{des} (NELM) prikazani su u Tablici 34.

Tablica 34. Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla: pH tla, hidrolitičke kiselosti (HK), udjela OC i huminskih hiselina ($OC_{(Hum.kis.)}$) na procijenjene parametre sorpcije: $q_1^{sor/des}$ (NELM), $k_1^{sor/des}$ (NELM) i $(1/Y)\ln(XY)^{sor}$ (EM) i k_2^{des} (NELM) prikazan višestrukom linearnom regresijom.

Regresijska jednadžba	R^2	p
Sorpcija		
$q_1^{sor}(\text{NELM}) = 8,195 \times \text{pH} + 1,862 \times \text{HK} - 15,093 \times \text{OC} + 10,148 \times \text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$	0,659	0,0492
$k_1^{sor}(\text{NELM}) = 5,656 \times \text{pH} + 1,293 \times \text{HK} - 13,033 \times \text{OC} - 12,945 \times \text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$	0,665	0,0461
$(1/Y)\ln(XY) (\text{EM})$ $= 6,180 \times \text{pH} + 0,650 \times \text{HK} + 12,380 \times \text{OC} + 12,287 \times \text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$	0,983	<0,0001
Desorpcija		
$q_1^{des}(\text{NELM}) = 1,689 \times \text{pH} + 0,159 \times \text{HK} - 2,305 \times \text{OC} - 3,072 \times \text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$	0,857	0,0019
$k_1^{des}(\text{NELM}) = -0,153 \times \text{pH} + 0,018 \times \text{HK} + 0,274 \times \text{OC} + 1,367 \times \text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$	0,609	0,0081
$k_2^{des}(\text{NELM}) = 0,366 \times \text{pH} - 0,170 \times \text{HK} + 0,627 \times \text{OC} - 1,941 \times \text{OC}_{(\text{Hum.kis.})}$	0,586	0,0984

Vidljivo je da je najbolja korelacija (najviša vrijednost R^2) i najveća značajnost (najniža p vrijednost) nezavisnih varijabli (pH, HK, OC, $OC_{(Hum.kis.)}$) postignuta s parametrom $(1/Y)\ln(XY)$ što ukazuje da je cjelokupni proces sorpcije reguliran prvom fazom sorpcije i da navedena fizikalno-kemijska svojstva tla imaju dominantan utjecaj na kinetiku sorpcijskog procesa. Nadalje, bifaznost reakcije sorpcije, odnosno njezinu brzinu i udio insekticida sorbiran u toj fazi karakteriziraju i preostala dva parametra i to k_1^{sor} i q_1^{sor} . Od svih navedenih svojstava tla vidljivo je da najjači utjecaj na procese sorpcije analiziranih neonikotinoida pokazuje udio OC, ali i prisutnost huminskih kiselina. Proces desorpcije također su bifazni procesi kod kojih za razliku od sorpcijskih procesa utjecaj na ukupnu brzinu imaju podjednako i prva i druga faze reakcije desorpcije. Najznačajniji utjecaj prethodno navedenih svojstava tla uočen je na parametar q_1^{des} s $R^2 = 0,857$ i $p = 0,0019$. Slično kao i kod procesa sorpcije, dominantan učinak na desorpciju pokazuju udio OC i huminskih kiselina, ali je ujecaj huminskih kiselina jači od utjecaja ukupnog udjela OC. Višestruke linearne regresijske jednadžbe

ukazale su da ukupan sadržaj organske tvari, ali i prisutnost huminskih kiselina dominantno utječu na kinetiku sorpcije i desorpcije neonikotinoida na analiziranim tlima.

4.5. Ravnotežni nelinearni modeli ispitivanja procesa sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Provedbom kinetičkih procesa utvrđeno je da su analizirani neonikotinoidi pokazali brzu sorpciju unutar prvih nekoliko sati, pri čemu se vrijeme razlikovalo ovisno o primjenjenom insekticidu, a ravnoteža je postignuta unutar 47 h, dok je ravnoteža desorpcije postignuta unutar 94 h. Stoga su se procesi sorpcije/desorpcije provodili 96 h, a to je vrijeme bilo dovoljno za postizanje ravnotežnih uvjeta. Kako bi se pronašao matematički model koji najbolje opisuje procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima korištena su tri nelinearna ravnotežna modela:

1. Freundlich-ov (izraz (30)),
2. Langmuir-ov (izraz (31)),
3. Temkin-ov (izraz (32)).

Primjena Langmuir-ovog i Temkin-ovog modela u simulaciji eksperimentalnih rezultata ukazuje na vrlo loše slaganje eksperimentalnih rezultata i onih dobivenih modelom, odnosno da se ovim modelima ne može postići odgovarajuće objašnjenje procesa sorpcije. Suprotno tome, Freundlich-ov model daje vrlo dobro slaganje eksperimentalnih i modelnih rezultata. Ovu činjenicu podržavaju rezultati dobiveni primjenjenim statističkim indeksima, u kojima je prilagodba eksperimentalnih podataka Freundlichovim modelom rezultirala višim vrijednostima R^2 (od 0,9959 do 0,9999) i nižim vrijednostima pogrešaka SRMSE i χ^2 (od 0,0944 do 0,0165 i od 7,51 do 1,31%) (Tablica 35.) u usporedbi s Langmuir-ovim i Temkin-ovim modelima (Tablice 36. i 37.). Eksperimentalni rezultati desorpcijskih izoterma također su se bolje podudarali s modelom Freundlich-ove izoterme (R^2 od 0,9949 do 0,9985; SRMSE od 0,0993 do 0,0395 i χ^2 od 7,90 do 3,15 %) nego s Langmuir-ovim (R^2 od 0,8524 do 0,9206; SRMSE od 0,4506 do 0,2764 i χ^2 od 35,83 do 21,98 %) i s Temkin-ovim modelom (R^2 od 0,6549 do 0,7839; SRMSE od 0,5714 do 0,3155, i χ^2 od 45,44 do 25,09 %) (Tablice 35., 36. i 37.). Budući da su eksperimentalni podaci o sorpciji/desorpciji cijelog raspona analiziranih koncentracija neonikotinoida dobro opisani Freundlich-ovom jednadžbom, ovaj je model odabran za opis ravnotežnih procesa.

Tablica 35. Procijenjeni parametri sa standardnim odstupanjima i statističkim indeksima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim ravnotežnim Freundlich-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	SORPCIJA				DESORPCIJA			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Acetamiprid								
$K_{F\text{ sor/des(a)}}$ $[(\text{mg/kg})/(\text{mg/L})]^{1/n}$	11,31 ($\pm 1,51$)	3,56 ($\pm 0,28$)	4,98 ($\pm 0,67$)	6,46 ($\pm 1,09$)	15,27 ($\pm 2,29$)	6,73 ($\pm 0,90$)	9,49 ($\pm 0,81$)	11,65 ($\pm 1,31$)
$1/n^{\text{ sor/des (b)}}$	0,848 ($\pm 0,030$)	0,772 ($\pm 0,011$)	0,777 ($\pm 0,026$)	0,784 ($\pm 0,031$)	0,848 ($\pm 0,039$)	0,765 ($\pm 0,035$)	0,732 ($\pm 0,025$)	0,779 ($\pm 0,030$)
$R^{2(c)}$	0,9991	0,9999	0,9994	0,9990	0,9987	0,9988	0,9985	0,9992
SRMSE ^(d)	0,0422	0,0165	0,0360	0,0449	0,0641	0,0542	0,0395	0,0491
χ^2 pogreška ^(e)	3,36	1,31	2,87	3,57	5,09	4,31	3,15	3,90
Imidakloprid								
$K_{F\text{ sor/des(a)}}$ $[(\text{mg/kg})/(\text{mg/L})]^{1/n}$	18,61 ($\pm 3,01$)	5,68 ($\pm 0,94$)	6,83 ($\pm 1,67$)	10,53 ($\pm 0,96$)	26,70 ($\pm 2,67$)	10,76 ($\pm 2,33$)	13,50 ($\pm 1,12$)	20,93 ($\pm 2,48$)
$1/n^{\text{ sor/des (b)}}$	0,895 ($\pm 0,033$)	0,740 ($\pm 0,019$)	0,757 ($\pm 0,043$)	0,704 ($\pm 0,020$)	0,881 ($\pm 0,028$)	0,738 ($\pm 0,059$)	0,749 ($\pm 0,027$)	0,699 ($\pm 0,037$)
$R^{2(c)}$	0,9985	0,9994	0,9979	0,9995	0,9977	0,9979	0,9953	0,9991
SRMSE ^(d)	0,0560	0,0328	0,0649	0,0314	0,0486	0,0926	0,0414	0,0667
χ^2 pogreška ^(e)	3,48	2,61	5,16	2,50	3,87	7,36	3,29	5,31
Tiakloprid								
$K_{F\text{ sor/des(a)}}$ $[(\text{mg/kg})/(\text{mg/L})]^{1/n}$	32,60 ($\pm 4,42$)	6,71 ($\pm 3,13$)	8,54 ($\pm 2,44$)	13,74 ($\pm 1,49$)	64,45 ($\pm 4,81$)	17,26 ($\pm 2,74$)	29,60 ($\pm 4,86$)	46,51 ($\pm 5,21$)
$1/n^{\text{ sor/des (b)}}$	0,755 ($\pm 0,039$)	0,829 ($\pm 0,049$)	0,791 ($\pm 0,042$)	0,665 ($\pm 0,024$)	0,753 ($\pm 0,039$)	0,826 ($\pm 0,049$)	0,706 ($\pm 0,058$)	0,640 ($\pm 0,053$)
$R^{2(c)}$	0,9999	0,9959	0,9978	0,9999	0,9959	0,9978	0,9969	0,9949
SRMSE ^(d)	0,0657	0,0944	0,0736	0,0408	0,0652	0,0753	0,0821	0,0993
χ^2 pogreška ^(e)	5,22	7,51	5,85	3,24	5,18	5,99	6,55	7,90

(a), (b) – parametri sorpcije/desorpcije dobiveni modeliranjem Freundlich-ovim modelom; (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa

Tablica 36. Procijenjeni parametri sa standardnim odstupanjima i statističkim indeksima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim ravnotežnim Langmuir-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	SORPCIJA				DESORPCIJA			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Acetamiprid								
$K_L^{\text{sor/des (a)}}$ (L/mg)	0,031 (±0,005)	0,053 (±0,006)	0,062 (±0,011)	0,075 (±0,027)	0,329 (±0,329)	0,652 (±0,034)	0,848 (±0,822)	0,432 (±0,381)
$q_m^{\text{sor/des (b)}}$ (mg/kg)	408,33 (±11,78)	70,44 (±1,40)	88,89 (±0,56)	97,24 (±14,55)	110,70 (±75,28)	21,23 (±0,06)	25,46 (±0,92)	59,06 (±8,30)
R^2 (c)	0,9169	0,9329	0,9039	0,9450	0,8883	0,8584	0,9206	0,8920
SRMSE (d)	0,3070	0,2370	0,3042	0,2266	0,3486	0,4737	0,2764	0,3360
χ^2 pogreška (e)	24,41	18,84	24,19	18,02	27,72	37,67	21,98	26,72
Imidakloprid								
$K_L^{\text{sor/des (a)}}$ (L/mg)	0,099 (±0,013)	0,048 (±0,006)	0,034 (±0,009)	0,107 (±0,013)	0,200 (±0,025)	1,075 (±1,051)	1,244 (±1,252)	1,985 (±2,107)
$q_m^{\text{sor/des (b)}}$ (mg/kg)	243,83 (±37,39)	122,24 (±8,43)	212,72 (±52,72)	148,84 (±29,19)	168,08 (±1,99)	26,01 (±0,43)	29,78 (±1,00)	36,92 (±2,60)
R^2 (c)	0,8957	0,9163	0,9176	0,9328	0,8877	0,8723	0,8620	0,8963
SRMSE (d)	0,3506	0,2856	0,2810	0,2425	0,3593	0,4173	0,4399	0,3332
χ^2 pogreška (e)	27,88	22,71	22,35	19,28	28,57	33,19	34,98	26,49
Tiakloprid								
$K_L^{\text{sor/des (a)}}$ (L/mg)	0,478 (±0,139)	0,022 (±0,010)	0,130 (±0,005)	0,135 (±0,062)	2,875 (±0,176)	0,200 (±0,016)	2,278 (±0,458)	6,113 (±3,266)
$q_m^{\text{sor/des (b)}}$ (mg/kg)	125,00 (±19,64)	118,52 (±60,48)	74,39 (±30,77)	147,73 (±48,21)	74,92 (±1,19)	53,62 (±0,20)	45,09 (±2,01)	48,60 (±4,16)
R^2 (c)	0,9452	0,9340	0,9134	0,8978	0,8524	0,8999	0,8563	0,8600
SRMSE (d)	0,2334	0,2556	0,2986	0,3289	0,4506	0,3269	0,4477	0,4429
χ^2 pogreška (e)	18,56	20,32	23,74	26,15	35,83	26,00	35,60	35,22

(a), (b) – parametri sorpcije/desorpcije dobiveni modeliranjem Langmuir-ovim modelom; (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa

Tablica 37. Procijenjeni parametri sa standardnim odstupanjima i statističkim indeksima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim ravnotežnim Temkin-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima.

Parametri \ Tlo	SORPCIJA				DESORPCIJA			
	S1	S2	S3	S4	S1	S2	S3	S4
Acetamiprid								
$K_{T\text{ sor/des (a)}}$ (L/mg)	1,36 (±0,03)	1,20 (±0,10)	1,11 (±0,11)	1,08 (±0,03)	2,52 (±1,61)	4,35 (±0,28)	4,60 (±0,45)	3,82 (±1,82)
$B_{1\text{ sor/des(b)}}$ (mg/kg)	43,09 (±0,65)	16,23 (±0,21)	22,16 (±0,76)	26,09 (±0,12)	36,16 (±10,46)	8,68 (±0,19)	12,50 (±0,55)	18,12 (±3,09)
R^2 (c)	0,7614	0,7876	0,7365	0,7681	0,7334	0,7170	0,6684	0,7519
SRMSE (d)	0,4410	0,4413	0,4783	0,4084	0,3098	0,1725	0,2469	0,2932
χ^2 pogreška (e)	27,43	35,10	38,04	32,48	24,64	13,72	19,64	23,32
Imidakloprid								
$K_{T\text{ sor/des (a)}}$ (L/mg)	2,08 (±0,04)	1,19 (±0,13)	1,18 (±0,005)	1,64 (±0,12)	3,34 (±0,89)	6,58 (±5,46)	6,15 (±5,22)	7,05 (±5,56)
$B_{1\text{ sor/des(b)}}$ (mg/kg)	54,25 (±0,87)	19,00 (±0,78)	23,99 (±0,08)	27,68 (±0,38)	45,42 (±1,21)	12,59 (±4,01)	17,70 (±6,40)	23,09 (±7,59)
R^2 (c)	0,7840	0,8840	0,8015	0,7676	0,7839	0,7584	0,6868	0,7523
SRMSE (d)	0,4008	0,2107	0,3636	0,4016	0,3155	0,2783	0,4214	0,4118
χ^2 pogreška (e)	31,88	16,75	28,91	31,93	25,09	22,13	33,51	32,75
Tiakloprid								
$K_{T\text{ sor/des (a)}}$ (L/mg)	3,66 (±1,33)	1,04 (±0,005)	1,34 (±0,22)	2,08 (±0,04)	13,88 (±0,35)	5,80 (±0,17)	11,62 (±0,15)	23,72 (±8,56)
$B_{1\text{ sor/des(b)}}$ (mg/kg)	49,64 (±2,27)	29,94 (±0,28)	30,19 (±2,02)	31,02 (±2,80)	42,78 (±1,01)	19,96 (±0,19)	21,32 (±0,27)	22,31 (±2,13)
R^2 (c)	0,7665	0,9150	0,8249	0,7989	0,6549	0,7513	0,7199	0,6593
SRMSE (d)	0,4147	0,2198	0,3305	0,3628	0,5714	0,4558	0,6220	0,6975
χ^2 pogreška (e)	32,98	17,48	26,28	28,85	45,44	36,25	49,46	55,47

(a), (b) – parametri sorpcije/desorpcije dobiveni modeliranjem s Temkin-ovim modelom; (c) – koeficijent višestruke determinacije; (d) – standardna pogreška modela; (e) – pogreška χ^2 testa.

4.5.1. Sorpcijska ravnoteža acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Parametri sorpcije procijenjeni modelom Freundlich-ove izoterme triju analiziranih neonikotinoida u četiri tla prikazani su u Tablici 35. Općenito, parametar K_F^{sor} se uzima kao mjera sorpcijske učinkovitosti ili sorpcijskog kapaciteta, dok parametar $1/n$ ukazuje na energiju heterogenosti sorpcijskih mjesta i utječe na oblik sorpcijske izoterme. Rezultati istraživanja pokazuju da je sorpcija neonikotinoida ovisila o tipu tla, ali i o svojstvima primijenjenog insekticida. Ovisno o tipu tla, procijenjene vrijednosti K_F^{sor} bile su u rasponu od 3,56 do 11,31 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za acetamiprid, od 5,68 do 18,61 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidaklopid, i od 6,71 do 32,60 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiaklopid. Kapacitet sorpcije svih analiziranih neonikotinoida pokazao je trend smanjenja prema sljedećem redoslijedu tala: S1 > S4 > S3 > S2. Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla na procese sorpcije biti će objašnjen u poglavlju 5. (Rasprava). Nadalje, uočene su i razlike u sorpcijskim kapacitetima pojedinog neonikotinoida za analizirana tla. U svim analiziranim tlima, uočen je trend porasta sorpcije i to prema redoslijedu: acetamiprid < imidaklopid < tiaklopid.

U literaturi se mogu naći različite vrijednosti za K_F ovisno o fizikalno-kemijskim karakteristikama tla. Tako su Pietrzak i sur. u poljskim tlima siromašnim OC (0,21 – 1,29 %) i gline (0,3 – 1,29 %) dobili mnogo niže vrijednosti K_F koje su bile u rasponu od 0,33 do 1,50 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za acetamiprid, od 0,247 do 1,043 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidaklopid i od 0,376 do 3,952 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiaklopid [377]. Isto tako, Li i sur. analizirali su sorpciju neonikotinoida na poljoprivrednom tlu države Tennessee (SAD) (0,279 % OC i 19 % gline) te su dobili K_F vrijednosti od 3,02; 2,96 i 4,21 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za acetamiprid, imidaklopid, odnosno tiaklopid [369]. Nadalje, niže vrijednosti K_F u rasponu od 1,01 do 3,42 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidaklopid i od 1,16 do 9,06 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiaklopid dokazano je u tlima iz Kine [369]. Također, Aseperi i sur. [137] i Xu i sur. [378] utvrdili su slabu sorpcijsku sposobnost tla iz Velike Britanije (0,8 – 12,5 % OC i 21,3 – 23,4 % gline) i Kine (3,61 % OC i 9,2 % gline) za tiaklopid (K_F , 1 – 11,35 i 3,44 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n}). U jezerskom tlu s područja Egipta, Kandil i sur. [379] odredili su sorpcijski kapacitet za imidaklopid od 4,04 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n}. Međutim, tlo je bilo siromašno organskom tvari (0,87 %) i glinom (11,5 %). Za sorpciju acetamiprida u brazilskim tlima, dobivene su K_F vrijednosti između 1,01 i 8,87 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} [380]. Broznić i sur., prikazali su rezultate procesa sorpcije/desorpcije imidakloprida u priobalnim tlima Republike Hrvatske [251]. Sadržaj gline u tlima varirao je od 7,02 do 62,02 %, a OC od 1,06 do 4,74 %, dok su dobivene vrijednosti sorpcijskog kapaciteta tla za imidaklopid bile od 2,92 do 5,74 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n}. Sve prethodno navedene vrijednosti puno su niže u usporedbi s dobivenima ovim istraživanjem [251].

Međutim, rezultati dobiveni u ovom istraživanju usporedivi su s onima koje su dobili Olivier i sur. [381], proučavajući sorpciju imidakloprida i tiakloprida u tlima s područja Filipina, gdje su količine

OC i gline bile u rasponu od 1,32 do 4,07 % i od 11,7 do 46,2%. Dobivene vrijednosti K_F bile su u rasponu od 4,0 do 12,6 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidakloprid i od 7,4 do 33,2 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiakloprid. Dankyi i sur. ^[248] proučavali su sorpciju neonikotinoida na tlima s područja Gane na kojima se uzgajao kakaovac s udjelom OC u rasponu 1,6 – 48 % i gline 15 – 42 % te vrijednosti K_F u rasponu 2,98 – 19,80 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za acetamiprid, 13,27 – 52,14 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidakloprid i 34,46 – 129,99 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiakloprid. Nadalje, na tlima s područja Kine vrijednosti K_F su se kretale od 3,7 do 7,9 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za sorpciju acetamiprida (1,5 – 4,6 % OC i 16 – 56 % gline), što ukazuje da insekticid ima potencijal pokretnosti kroz profil tla i time onečišćenja površinskih i podzemnih voda ^[382]. Kodešova i sur. ^[383] proučavali su sorpciju tiakloprida u tlima černoze iz Češke, koja su sadržavala 1,14 do 5,03 % organske tvari i 11,4 do 20,3 % gline te su utvrdili sorpcijski kapacitet tala u rasponu od 3,28 do 9,96 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiakloprid. Rezultati sorpcijskog kapaciteta imidakloprida dobiveni u ovom istraživanju vrlo su slični rezultatima dobivenim za tla Minnesote (SAD), gdje su K_F vrijednosti bile u rasponu od 5,0 do 15,5 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n}. Količine organske tvari i gline u analiziranim tlima kretale su se od 1,4 do 4,1 % i 22 do 35 %, što je vrlo slično svojstvima tla korištenim u ovom istraživanju ^[288]. U kineskim tlima (0,25 – 4,30 % OC, 9,7 – 49,3 % gline), Liu i sur. utvrdili su da sorpcija imidakloprida i vrijednosti K_F variraju ovisno o vrsti tla, odnosno da se K_F smanjivao istim redoslijedom kao i količina organske tvari u tlu ^[373].

Koeficijent raspodjele organskog ugljika, K_{OC} (izraz 2 i 34) obično izražava hidrofobnost pesticida i može se koristiti za procjenu pokretnosti i predviđanje ponašanja pesticida u okolišu. Najviše vrijednosti koeficijenta K_{OC} u ovom istraživanju utvrđene su za tiakloprid i bile su u rasponu od 499,49 do 1258,10 L/kg (Tablica 38.), dok su njegove najniže vrijednosti određene za acetamiprid te su bile u rasponu od 284,79 do 436,85 L/kg. Varijabilnost vrijednosti K_{OC} za tla različitih vrsta i karakteristika, pa čak i za tla s istim sadržajem organske tvari, ukazuje da ne samo sadržaj organske tvari, već i njezina struktura, aromatičnost i polarnost utječu na raspodjelu molekula pesticida u sustavu tlo/voda ^[288]. Prema podjeli koju je predložio McCall, acetamiprid ($K_{OC} = 150 – 500$ L/kg) kao i imidakloprid (osim u tlu S1, $K_{OC} = 719$ L/kg) mogu se kategorizirati kao srednje pokretljivi, pokazujući manju tendenciju sorpcije u ispitivanim tlima ^[384]. Tiakloprid s vrijednostima K_{OC} u rasponu od 500 do 1258 L/kg smatra se slabo pokretljivim insekticidom. U tlima s područja Filipina, srednju vrijednost K_{OC} u iznosu od 336 i 842 L/kg za imidakloprid i tiakloprid odredili su Olivier i sur., čime su utvrdili srednju pokretljivost imidakloprida, dok je tiakloprid bio slabo pokretan u analiziranim tlima ^[381]. Studija o sorpciji neonikotinoida na tlima iz Gane potvrdila je da acetamiprid pokazuje srednju pokretljivost u tlu (prosječni $K_{OC} \approx 308$ L/kg), imidakloprid nisku (prosječni $K_{OC} \approx 832$ L/kg), a tiakloprid je praktički nepokretan insekticid (prosječni $K_{OC} \approx 2640$ L/kg) ^[248]. Slično su Li i sur. utvrdili srednju pokretljivost acetamiprida ($K_{OC} = 413$ L/kg) i imidakloprida ($K_{OC} = 404$ L/kg) i nisku pokretljivost tiakloprida ($K_{OC} = 413$ L/kg) u tlu porijeklom iz države Tennessee (SAD) ^[369]. Nadalje, tiakloprid je u istraživanju

Rodriguez-Liebana i sur. bio umjereno sorbiran na Mediteranskom semiaridnom klimatskom tlu (1,2 % OC, 11 % glina) s vrijednostima K_d i K_{OC} od 4,88 i 407 L/kg, ^[263]. Kandil i sur. utvrdili su nisku pokretljivost imidakloprida (800,63 L/kg) u sedimentu jezera s područja Egipta, koje je sadržavalo 0,87 % organske tvari i 11,5 % gline ^[379]. Međutim, u tlu Minnesote (SAD), pokazalo se da imidakloprid ima umjerenu pokretljivost (K_{OC} = 340 L/kg), dok je u kineskom tlu njegova pokretnost bila umjerena (K_{OC} = 173 – 243 L/kg) ili znatna (K_{OC} = 109 – 118 L/kg) ^[373]. Analizom sorpcije imidakloprida u tlima hrvatskog priobalja, Broznić i sur. odredili su njegovu umjerenu pokretljivost (K_{OC} = 154 – 274 L/kg) ^[251]. Pokretnost acetamiprida u brazilskim tlima varirala je ovisno o fizikalno-kemijskim karakteristikama tla i to pretežno o organskoj tvari i sadržaju gline, ali i o dubini tla. U tlu Oxisola (0,32 do 1,56 % OC; dubina tla 0 – 92 cm), acetamiprid pokazuje izrazitu pokretnost s rasponom K_{OC} od 98 do 125 L/kg) ^[380].

Tablica 38. Vrijednosti koeficijenata raspodjele organskog ugljika (K_{OC}), Gibbsove slobodne energije (ΔG) i koeficijenti histereze (H i λ) sa standardnim odstupanjima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4).

Parametri \ Tlo	S1	S2	S3	S4
Acetamiprid				
K_{OC} (L/kg) ^(a)	436,85 (±47,86)	284,79 (±21,86)	292,16 (±48,87)	292,46 (±21,84)
ΔG (kJ/mol) ^(b)	-14,81 (±0,27)	-13,77 (±0,22)	-13,82 (±4,09)	-13,83 (±1,82)
H ^(c)	0,904 (±0,032)	0,991 (±0,004)	0,940 (±0,011)	0,913 (±0,001)
λ ^(d)	0,046 (±0,016)	0,004 (±0,002)	0,027 (±0,006)	0,040 (±0,001)
Imidakloprid				
K_{OC} (L/kg) ^(a)	718,51 (±24,11)	454,52 (±42,94)	399,52 (±6,78)	476,90 (±44,51)
ΔG (kJ/mol) ^(b)	-16,03 (±0,81)	-14,91 (±0,23)	-14,56 (±0,41)	-15,03 (±2,27)
H ^(c)	0,967 (±0,001)	0,869 (±0,015)	0,862 (±0,003)	0,869 (±0,012)
λ ^(d)	0,016 (±0,001)	0,059 (±0,009)	0,063 (±0,002)	0,057 (±0,007)
Tiakloprid				
K_{OC} (L/kg) ^(a)	1258,10 (±24,00)	537,09 (±1087)	499,49 (±83,05)	621,38 (±19,55)
ΔG (kJ/mol) ^(b)	-17,39 (±0,46)	-15,32 (±0,49)	-15,13 (±4,07)	-15,68 (±0,77)
H ^(c)	0,988 (±0,013)	0,996 (±0,006)	0,891 (±0,033)	0,905 (±0,020)
λ ^(d)	0,005 (±0,001)	0,002 (±0,001)	0,051 (±0,018)	0,040 (±0,009)

^(a) – koeficijent raspodjele insekticida između vode i organskog ugljika; ^(b) – Gibbsova slobodna energija; ^(c), ^(d) – koeficijenti histereze.

Kako bi se istražili mehanizmi uključeni u proces sorpcije neonikotinoida u analiziranim tlima, te analizirala raspodjela insekticida između krute i vodene faze određena je Gibbsova slobodna energija (ΔG) (jednadžba (34)). Vrijednosti ΔG procesa sorpcije navedene su u Tablici 38. i bile su u rasponu od $-13,77$ do $-14,81$ kJ/mol za acetamiprid, od $-13,56$ do $-16,03$ kJ/mol za imidakloprid i od $-15,13$ do $-14,81$ kJ/mol za tiakloprid. Što je veća apsolutna veličina vrijednosti ΔG , veća je i domena u kojoj se može odvijati reakcija sorpcije. Sukladno tome, sorpcija svih neonikotinoida bila je dominantna u tlu S1 u usporedbi s ostalim tlima. U istom tlu S1, apsolutna vrijednost ΔG opadala je prema redoslijedu: tiakloprid > imidakloprid > acetamiprid. Budući da su utvrđene vrijednosti ΔG od $0 - 20$ kJ/mol za procese fizisorpcije, ΔG vrijednosti u ovoj studiji ukazuju da se sorpcija analiziranih neonikotinoida odvija putem fizičkih procesa koji uključuju slabe privlačne sile, primarno raspodjelu insekticida u organskoj tvari tla slično otapanju^[385]. Mala negativna vrijednost ΔG ukazuje na egzotermnu prirodu reakcija i spontane procese. Usporedive vrijednosti ΔG u rasponu od $-14,6$ do $-19,5$ kJ/mol dobivene su u istraživanju sorpcije neonikotinoida u obradivim tlima Tennesseeja koje su proveli Li i sur.^[369], čime je dokazano da je sorpcijsko vezanje svih insekticida na tlo uglavnom fizičke prirode. Nadalje, niske vrijednosti ΔG također ukazuju da se sorpcija između insekticida i tla ostvaruje van der Waalsovima privlačnim silama. Li i sur. su zaključili da je sorpcija relativno slaba i reverzibilna, što ukazuje na visoku pokretljivost insekticida u tlu. S K_{OC} vrijednošću od $800,63$ L/kg za sorpciju imidakloprida na egipatskim tlima dobivena je vrijednost ΔG od -16 kJ/mol^[379]. Isti insekticid pokazao je slično ponašanje u tlima iz Kine, gdje je ΔG bio u rasponu između $-11,46$ i $-13,61$ kJ/mol, čime je dokazano da je primarni mehanizam sorpcije proces otapanja molekule insekticida u organskoj tvari^[369]. ΔG vrijednosti u rasponu za fizisorpciju od $-11,69$ do $-13,68$ kJ/mol pronađene su za imidakloprid u tlima hrvatskih maslinika^[251].

Drugi parametar procijenjen prilagodbom eksperimentalnih vrijednosti s Freundlichovim modelom je $1/n$, a ukazuje na raspodjelu energije sorpcijskih mjesta pa se ponekad i naziva indeks heterogenosti^[386]. Jasno je da bi savršena linearnost pokazivala $1/n \approx 1$, što ukazuje na jednakost energije za sva mjesta, tj. homogenu površinu. U ovom istraživanju vrijednosti $1/n$ bile su <1 (Tablica 35) i kretale su se od $0,772$ (tlo S2) do $0,848$ (tlo S1) za acetamiprid, od $0,704$ (tlo S4) do $0,895$ (tlo S1) za imidakloprid, i od $0,665$ (tlo S4) do $0,829$ (tlo S2) za tiakloprid. Ove vrijednosti su u skladu s onima navedenim u literaturi. Suprotno našim rezultatima, Aseperi i sur.^[137] pokazali su da s povećanjem udjela organske tvari u tlu, vrijednost $1/n$ smanjuje. Ovakvo ponašanje ukazuje da je početni nagib izoterme bio nelinearan u odnosu na koncentraciju u vodenoj fazi. Od tri analizirana neonikotinoida, najmanje prosječno odstupanje od linearnosti utvrđeno je za acetamiprid, 20% , dok su odstupanja za preostala dva insekticida iznosila oko 24% .

4.5.2. Desorpcijska ravnoteža acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Vrijednosti Freundlichovog desorpcijskog koeficijenta (K_F^{des}) dobivene za analizirana tla bile su više od vrijednosti sorpcijskog koeficijenta (K_F^{sor}), dok su vrijednosti $1/n$ desorpcije bile niže od vrijednosti Freundlichove sorpcijske ravnoteže (Tablica 35.). Vrijednosti K_F^{des} varirale su od 6,73 do 15,27 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za acetamiprid, od 10,76 do 26,70 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidaklopid i od 17,26 do 64,45 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za tiaklopid. Za sve analizirane neonikotinoide, najviše vrijednosti K_F^{des} bile su u tlu S1 (glineno ilovasto tlo s 2,59 % OC), a zatim u tlima S4 i S3, dok je tlo S2 (glineno ilovasto tlo s 1,06 % OC) pokazalo najniže vrijednosti K_F^{des} . Viša vrijednost K_F^{des} ukazuje na jači afinitet vezivanja insekticida, tj. slabiju desorpciju.

Vrijednosti drugog parametra desorpcije, $1/n$ bile su u rasponu od 0,732 do 0,848 za acetamiprid, od 0,699 do 0,881 za imidaklopid i od 0,640 do 0,826 za tiaklopid. Odstupanja od linearnosti funkcije kretala su se od 15 % (tlo S1) do 27 % (tlo S3) za acetamiprid, od 12 % (tlo S1) do 30 % (tlo S4) za imidaklopid te od 17 % (tlo S2) do 36 % (tlo S4) za tiaklopid. Više vrijednosti K_F^{des} u usporedbi sa sorpcijskim vrijednostima, ali ipak niže od onih dobivenih u ovoj studiji, pokazala su istraživanja Zhanga i sur. [20], s vrijednostima u rasponu od 1,20 do 3,76 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} i od 1,55 do 10,9 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n} za imidaklopid, odnosno tiaklopid. U istoj studiji, vrijednosti koeficijenta nelinearnosti, $1/n$, bile su u rasponu od 0,650 do 1,02 za imidaklopid i od 0,645 do 0,943 za tiaklopid. Vrijednosti koeficijenta desorpcije imidakloprida (K_F^{des} i $1/n$) za tlo S2 slični su onima dobivenim za egipatsko tlo ($K_F^{\text{des}} = 9,33 [(mg/kg)/(mg/L)]^{1/n}$ i $1/n = 0,781$) [48].

Kao što se može vidjeti u Tablici 35., $1/n^{\text{sor}} > 1/n^{\text{des}}$, što ukazuje da se teško može desorbirati značajna količina sorbiranih neonikotinoida i da se desorpcija ne može predvidjeti iz sorpcijske izoterme. Kako bi se procijenila odstupanja između sorpcijske i desorpcijske izoterme, izračunati su koeficijenti histereze H i λ (izraz (36) i (37)), čije vrijednosti za analizirana tla su prikazane u Tablici 38. Histereza je povezana s „neslaganjem“ izoterma sorpcije i desorpcije [314]. H vrijednosti u svim slučajevima bile su <1 , što ukazuje da su svi neonikotinoidi u određenoj mjeri pokazali histerezu sorpcije/desorpcije. Kada je vrijednost H niža, histereza sorpcije/desorpcije je izraženija s većom nelinearnošću pa je brzina desorpcije sporija u odnosu na brzinu sorpcije. Isti trend opadajuće vrijednosti koeficijenta H nije uočen kod svih neonikotinoida. Za acetamiprid, povećana histereza bila je u redoslijedu tlo S1 < tlo S4 < tlo S3 < tlo S2, dok je za imidaklopid i tiaklopid redoslijed bio: S3 < tlo S2 = tlo S4 < tlo S1 i tlo S3 < tlo S4 < tlo S1 < tlo S2. Kandil i sur. [379] odredili su pojavu sorpcijske/desorpcijske histereze pri proučavanju ponašanja imidakloprida u egipatskim tlima ($H = 0,898$). Budući da je vrijednost H bila niža od 1, pretpostavili su da procesi sorpcije imidakloprida na tlo uglavnom ireverzibilni. Zabilježena je pojava histereze sorpcije/desorpcije imidakloprida u tlima države Minnesota (SAD). Dobivene vrijednosti koeficijenta histereze varirale su ovisno o tlu i

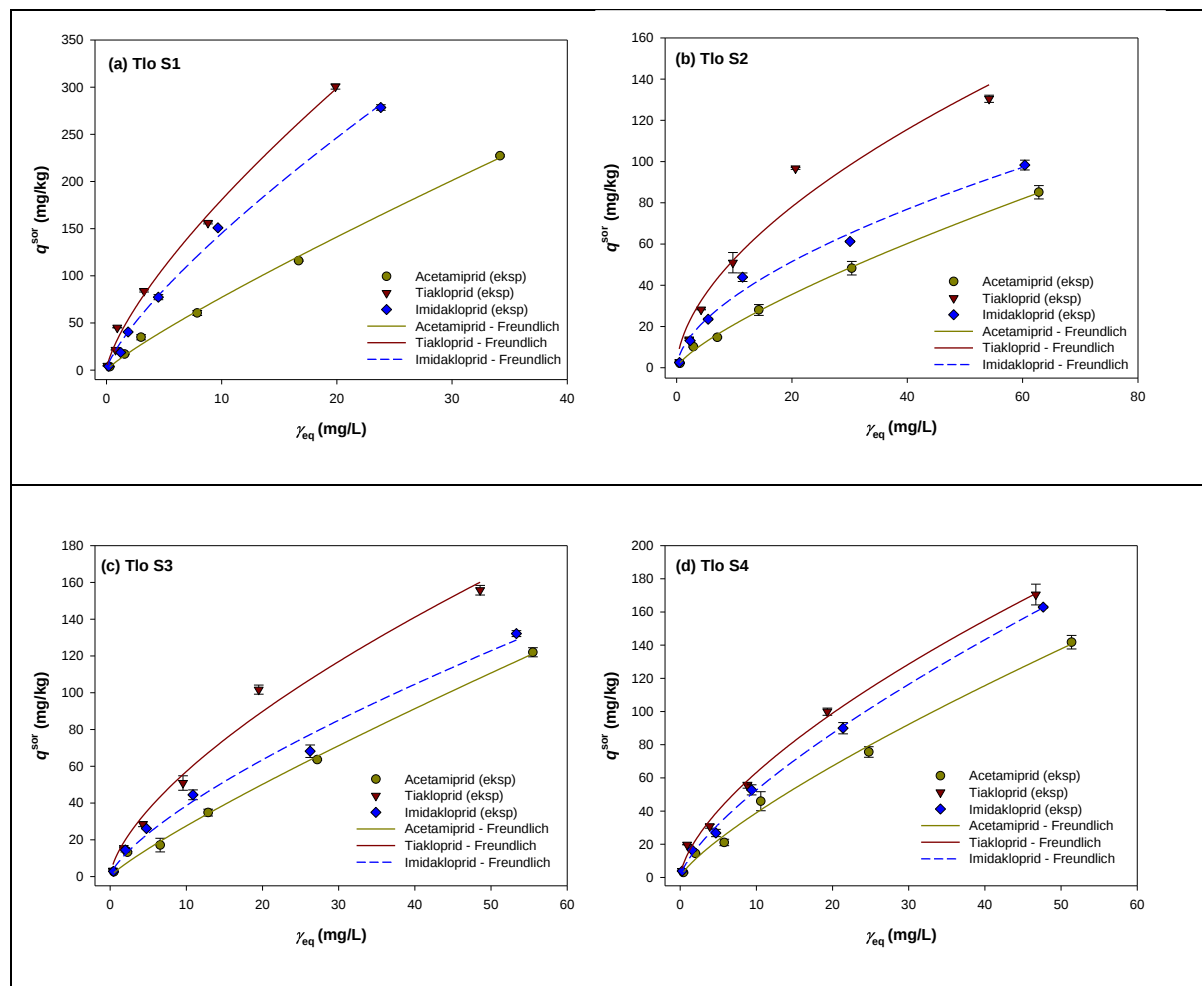
koncentraciji insekticida (0,26 do 0,64) ^[288]. „Neslaganje“ između sorpcijskih i desorpcijskih izoterma za imidakloprid utvrđeno je i u hrvatskim tlima. Za sva analizirana tla vrijednosti H bile su niže od 1, a histereza veća u tlima s višim sadržajem organske tvari, prvenstveno huminskih kiselina ^[387]. Cox i sur. ^[288] ističu važnu činjenicu da je tlo s jačim sorpcijskim kapacitetom pri višim koncentracijama imidakloprida pokazalo veću desorpciju u usporedbi s drugim tlima, što je potvrđeno i višim koeficijentom histereze. Nadalje, primjetili su da su nagibi izoterma desorpcije, koji pokazuju intenzitet desorpcije, manji pri nižim koncentracijama imidakloprida i, sukladno tome, utvrdili smanjenje koeficijenta histereze s koncentracijom otopine. To ukazuje da se imidakloprid pri nižim koncentracijama teže desorbira.

4.5.3. Izoterme sorpcije i desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Sorpcijske izoterme neonikotinoida, prikazane masom svakog insekticida sorbiranog u tlu [$q_s^{\text{SOR}}(\text{eq})(\text{mg/kg})$] u odnosu na ravnotežnu koncentraciju insekticida [$\gamma_{\text{aq}}^{\text{SOR}}(\text{eq})(\text{mg/L})$] prikazane su na Slici 32. Analizirajući ovisnost ukupne dodane koncentracije insekticida o sorbiranoj količini insekticida, može se zaključiti da brzina sorpcije raste redom acetamiprid < imidakloprid < tiakloprid u svim analiziranim tlima. Na temelju koeficijenta nagiba linearne funkcije, najveća brzina sorpcije (k) od 3,7207 bila je za tiakloprid; 3,4276 za imidakloprid i 2,8016 za acetamiprid. Najveća brzina sorpcije svih analiziranih neonikotinoida utvrđena je u tlu S1, a najmanja u tlu S2 (2,8016 vs 1,0297 za acetamiprid; 3,4776 vs 1,1608 za imidakloprid i 3,7207 vs 1,6300 za tiakloprid). Nadalje, najjači kapacitet sorpcije za sve neonikotinoide utvrđen je u tlu S1 (300,63; 278,45 i 227,16 mg/kg za tiakloprid, imidakloprid, odnosno acetamiprid), a najslabiji u tlu S2 (130,47; 98,32 i 85,13 mg/kg za tiakloprid, imidakloprid, odnosno acetamiprid).

Općenito, sorpcijske izoterme sličnog su oblika, ali postoje značajne razlike između pojedinih krivulja, što ukazuje na različitu sorpcijsku učinkovitost i heterogenost energija sorpcijskih mjesta među ispitivanim tlima, kao i među insekticidima. Oblik sorpcijskih izoterma je nelinearan ($1/n < 1$), s najvećim nagibom ($dq_s^{\text{SOR}}(\text{eq}) = d\gamma_{\text{aq}}^{\text{SOR}}(\text{eq})$) u početnoj fazi krivulje nakon čega slijedi postepeni pad. Prema nagibima izoterma uočava se da se s porastom početne koncentracije insekticida smanjuje se sorpcija insekticida na tlo. Ovu činjenicu potvrđuju i dobiveni rezultati sorpcije koji pokazuju da je tlo S1 sorbiralno 91,8 % početne koncentracije tiakloprida (1 mg/L), a sorbirani postotak se smanjio na 75,2 pri početnoj koncentraciji od 80 mg/L. Kod svih analiziranih insekticida ostvaren je isti trend pada sorbiranog udjela s porastom početne koncentracije insekticida. Zhang i sur. ^[215] utvrdili su nelinearnost u sorpciji tiakloprida i jaku ovisnost o koncentraciji. Postignuto je značajno smanjenje K_d vrijednosti kada se početna koncentracija insekticida u otopini povećala s 0,05 na 5 mg/L. Sve navedene pretpostavke ukazuju da se sorpcijske izoterme svih analiziranih neonikotinoida mogu klasificirati

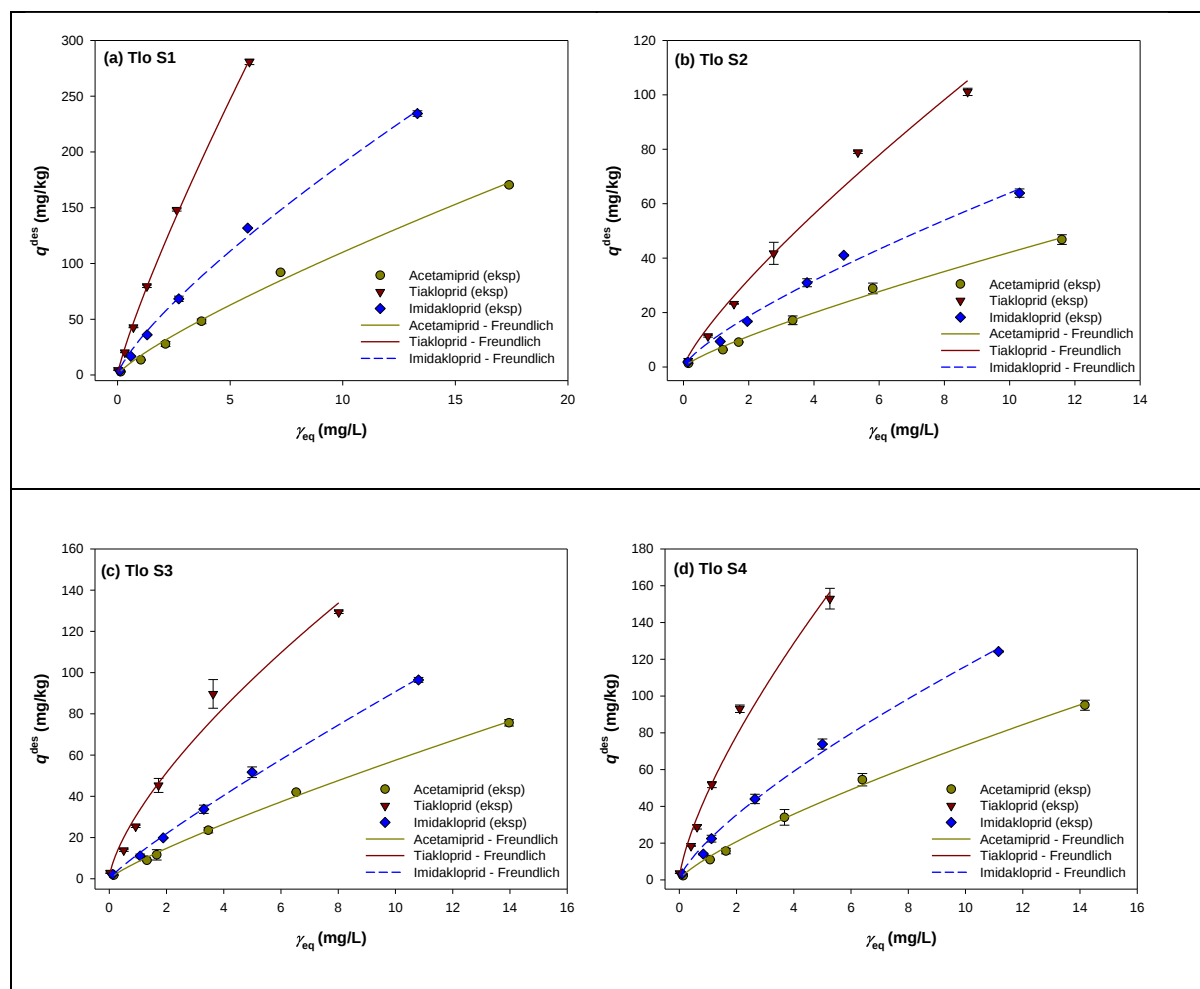
prema Gilesovoj klasifikaciji kao L-izoterme. L-izoterma je uobičajeni tip krivulje za sorpciju neonicotinoida u i na različitim tlima i površinama [287]. Njihov oblik pokazuje da je sorpcija učinkovitija pri nižoj koncentraciji otopljene tvari i postaje sve slabija kako se smanjuje broj slobodnih sorpcijskih mjesta. Ovaj navod ukazuje da kooperativna sorpcija nije prisutna i da su molekule otopljene tvari najvjerojatnije sorbirane u ravnini [287].



Slika 32. Sorpcijske izoterme acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima S1 (a), S2 (b), S3 (c) i S4 (d) prikazane Freundlich-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti prikazane su kao srednje vrijednosti tri mjerenja sa standardnim odstupanjima. Simboli predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju teorijske krivulje opisane Freundlich-ovim modelom

Uz izoterme sorpcije koje daju informacije o količini insekticida sorbiranog na tlo, vrlo korisni su i procesi desorpcije za proučavanje intenziteta interakcija tlo – insekticid. Izoterme desorpcije analiziranih neonicotinoida za analizirana tla prikazane su na Slici 33. Izoterme desorpcije prikazane su kao funkcija preostale sorbirane količine svakog insekticida [$q_s^{\text{des}}(\text{eq})(\text{mg/kg})$] i ravnotežne desorbirane koncentracije [$\gamma_{\text{aq}}^{\text{des}}(\text{eq})(\text{mg/L})$] insekticida u otopini. Oblici izoterma desorpcije vizualno

su slične izotermama sorpcije pri nižim koncentracijama (1 i 5 mg/L), dok kod viših koncentracija (10 – 80 mg/L) oblici izoterma značajno variraju.



Slika 33. Desorpcijske izoterme acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima S1 (a), S2 (b), S3 (c) i S4 (d) prikazane Freundlich-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti prikazane su kao srednje vrijednosti tri mjerenja sa standardnim odstupanjima. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, dok linije predstavljaju teorijske krivulje opisane Freundlich-ovim modelom

Kapacitet desorpcije određen je izračunavanjem količine insekticida koja se ne desorbira, odnosno koji je ostao sorbiran nakon procesa desorpcije. Između analiziranih neonikotinoida, najveća preostala sorbirana količina nakon procesa desorpcije ostala je u tlu S1 i najmanja u tlu S2. U slučaju acetamiprida ta je količina bila u rasponu od 2,87 do 170,37 mg/kg, u usporedbi sa sorbiranom količinom od 3,59 do 227,16 mg/kg za tlo S1, što predstavlja 80 odnosno 75 % nedesorbirane frakcije. Naprotiv, u tlu S2, acetamiprid je zadržan u znatno manjoj količini (zadržana količina je bila u rasponu od 1,29 do 46,82 mg/kg) i to u iznosu od 62 i 55 % početno sorbirane frakcije. Nadalje, u istom tlu S1, imidakloprid i tiakloprid su zadržani u većem postotku od acetamiprida, s vrijednostima u rasponu od 84 do 90 % i 93 do 95 % za pojedini insekticid. Najveća nedesorbirana količina zabilježena za tiakloprid

rezultat je interakcija između insekticida i koloidne faze tla kroz kemijsko vezivanje koje je jače i stoga stabilnije nego kod drugih insekticida. Najveća desorbirana količina analiziranog insekticida nađena je u tlu S2 i bila je u rasponu: acetamiprid (45 %) > imidakloprid (35 %) > tiakloprid (23 %). Isto ponašanje desorbirajućih frakcija nađeno je i u ostalim analiziranim tlima. Na temelju linearne funkcije određena je sorbirana količina i desorbirani postotak (%) insekticida te brzina desorpcije. Acetamiprid je pokazao najveću brzinu desorpcije u tlu S2 ($k = 0,0849$), dok je brzina desorpcije tiakloprida u tlu S1 najmanja ($k = 0,0049$). Za sve analizirane neonikotinoide desorpcija je bila najizraženija kod najviše početne koncentracije insekticida od 80 mg/L. Treba napomenuti da je u tlima S2 i S3 desorpcija acetamiprida bila značajna čak i pri nižim koncentracijama insekticida (20 i 40 mg/L). Uspoređujući postotak desorbirane količine svakog insekticida s početnom sorbiranom koncentracijom insekticida uočen je trend porasta koji je najintenzivniji za acetamiprid u svim analiziranim tlima. Suprotno našim rezultatima, Nemeth-Konda i sur., koji su proučavali sorpciju/desorpciju imidakloprida u smeđem šumskom tlu (1,16 % OC, 15,4 % gline), utvrdili su da postotak desorbiranog imidakloprida opada s porastom početne sorbirane koncentracije insekticida ^[304].

4.6. Učinak fizikalno-kemijskih karakteristika tla na sorpcijsko/desorpcijske parametre acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Statističke korelacije između parametara sorpcije/desorpcije neonikotinoida procijenjenih Freundlichovim modelom i fizikalno-kemijskih svojstava tla prikazane su u Tablicama 39, 40 i 41. Korelacijske analize skupnih podataka o sorpciji za sve insekticide ukazale su na značajnu, jaku i pozitivnu korelaciju K_F^{sor} s HK, KIK, OC, $OC_{(Ful.kis.)}$ i omjerom E465/E665 ($R^2 > 0,87$, $p < 0,005$), dok je korelacija sa sadržajem gline i omjerima H/C, N/C, S/C, O/C i (N + O)/C bila statistički značajna, ali negativna ($R^2 > -0,76$, $p < 0,028$). Slična ovisnost kao kod K_F^{sor} postignuta je i za koeficijent raspodjele organskog ugljika (parametar K_{OC}) svih analiziranih insekticida i svojstava tla s tom razlikom što je postignuta statistički značajna negativna korelacija s pH tla ($R^2 > -0,71$, $p < 0,047$), dok ovisnost s omjerima H/C, O/C i (N + O)/C nije bila značajna. Naredni sorpcijski parametar, koeficijent nelinearnosti $1/n^{sor}$, pokazao je drugačiju ovisnost o količini OC u odnosu na K_F^{sor} . Naime, pozitivna značajna korelacija $1/n^{sor}$ i OC postignuta je samo za acetamiprid ($R^2 = 0,74$, $p = 0,035$). Zanimljivo je da je $1/n^{sor}$ imidakloprida pokazao značajnu negativnu ovisnost o pH tla ($R^2 = -0,94$, $p = 0,001$) što nije uočeno kod druga dva insekticida. Nadalje, korelacija parametra $1/n^{sor}$ acetamiprida s omjerom E465/E665 i $OC_{(Ful.kis.)}$ bila je pozitivna i statistički značajna ($R^2 > 0,74$, $p < 0,035$), dok preostala dva insekticida nisu pokazala statističku ovisnost s analiziranim parametrom. Samo je parametar $1/n^{sor}$ tiakloprida bio u pozitivnoj korelaciji s omjerom H/C, dok je isti parametar acetamiprida i imidakloprida bio značajno pod utjecajem omjera N/C i S/C. Za sve analizirane insekticide, molarna slobodna

Gibbsova energija, ΔG , pokazala je jak, pozitivan i statistički značajan učinak s količinom gline ($R^2 > 0,85$, $p < 0,008$), dok je korelacija s HK, KIK, OC, $OC_{(Ful.kis.)}$ i omjerom E465/E665 bila statistički značajna, ali negativna ($R^2 > -0,72$, $p < 0,042$). Utjecaj OC na ΔG nije bio značajan osim u slučaju sorpcije acetamiprida.

Parametar desorpcije K_F^{sor} svih insekticida bio je značajno i pozitivno u korelaciji s omjerom HK, KIK, OC, $OC_{(Ful.kis.)}$ i omjerom E465/E665 ($R^2 > 0,77$, $p < 0,027$), dok su korelacije s omjerima H/C, N/C, O/C i (N + O)/C bile značajne, ali negativne ($R^2 > -0,87$, $p < 0,004$). Parametar $1/n^{des}$ za desorpciju imidakloprida pokazao je snažan, pozitivan i statistički značajan učinak s omjerom HK, KIK i $OC_{(Ful.kis.)}$ ($R^2 > 0,71$, $p < 0,047$), dok je korelacija s pH, glinom i omjerima N/C i S/C bila negativna ($R^2 > -0,87$, $p < 0,001$). Za preostala dva insekticida niti jedna korelacija nije bila statistički značajna za parametar $1/n^{des}$. Koeficijent histereze imidakloprida H bio je u pozitivnoj korelaciji s HK, KIK, OC, $OC_{(Ful.kis.)}$ i omjerom E465/E665 ($R^2 > 0,73$, $p < 0,039$) i u negativnoj korelaciji s pH, glinom i omjerima N/C i S/C ($R^2 > -0,82$, $p < 0,013$). Istodobno, koeficijent histereze λ pokazao je suprotnu ovisnost u odnosu na koeficijent H . U slučaju acetamiprida, koeficijent je pokazao značajnu korelaciju s OC i omjerima E465/E665, H/C, O/C i (N + O)/C, dok za tiakloprid nisu utvrđene značajne korelacije.

Korelacijska analiza pokazala je da su fizikalno-kemijska svojstva tla, kao npr. sadržaj organske tvari i gline, KIK, te prisutnost i struktura huminskih i fulvinskih kiselina, dominantni čimbenici koji mogu objasniti razlike u afinitetima vezanja analiziranih neonikotinoida. Iako nije primijećen sveukupni pozitivan utjecaj huminskih kiselina na sorpcijski kapacitet neonikotinoida, valja napomenuti da su sva tla osim tla S3 pokazala jače vezanje insekticida pri većim količinama huminskih kiselina ($R^2 > 0,9911$). Nadalje, korelacijskom analizom nije utvrđena statistički značajna ovisnost između koeficijenta $1/n$ i ukupnog OC, ali ako se tlo S1 isključi iz analiza, viši sadržaj OC uzrokuje veće odstupanje od linearnosti sorpcijskih izoterma. Sve ove činjenice ukazuju na to da je ponašanje neonikotinoida pri sorpciji/desorpciji u tlu pod utjecajem nekoliko fizikalno-kemijskih karakteristika tla, utjecaj koji ne treba proučavati odvojeno nego kumulativno. Iz tog je razloga, a kako bi se odredila fizikalno-kemijska svojstva tla koja dominantno utječu na parametre sorpcije/desorpcije neonikotinoida, provedena analiza glavnih komponenti (PCA) i višestruka linearna regresija. Iako su brojne studije pokazale dominantnu ulogu količine OC u sorpciji neonikotinoida, uloga minerala gline i KIK-a tla se ne može odbaciti [248,288,369,373].

Tablica 39. Matrična korelacija svojstava tla i parametara dobivenih Freundlich-ovim modelom za sorpciju i desorpciju acetamiprida u analiziranim tlima (S1 – S4). Podebljani brojevi označavaju statistički značajne korelacije pri $p < 0,05$.

Parametri Svojstva tla	$K_F^{sor(f)}$	$1/n^{sor(g)}$	$K_F^{des(h)}$	$1/n^{des(i)}$	$K_{oc}^{(j)}$	$\Delta G^{(k)}$	$H^{(l)}$	$\lambda^{(m)}$
pH	–0,63	–0,69	–0,46	–0,63	–0,77 ($p = 0,025$)	0,75 ($p = 0,031$)	0,17	–0,21
HK^(a)	0,96 ($p < 0,001$)	0,88 ($p = 0,004$)	0,92 ($p = 0,001$)	0,35	0,90 ($p = 0,002$)	–0,89 ($p = 0,003$)	–0,65	0,68
KIK^(b)	0,94 ($p < 0,001$)	0,89 ($p = 0,003$)	0,87 ($p = 0,005$)	0,40	0,92 ($p = 0,001$)	–0,91 ($p = 0,002$)	–0,60	0,64
glina	–0,76 ($p = 0,028$)	–0,79 ($p = 0,019$)	–0,62	–0,66	–0,86 ($p = 0,006$)	0,85 ($p = 0,008$)	0,25	–0,30
OC^(c)	0,91 ($p = 0,002$)	0,74 ($p = 0,035$)	0,98 ($p < 0,001$)	–0,08	0,71 ($p = 0,049$)	–0,71	–0,90 ($p = 0,002$)	0,91 ($p = 0,002$)
OC(Hum.kis.)^(d)	0,10	0,08	0,09	–0,20	0,08	–0,07	–0,28	0,27
OC(Ful.kis.)^(e)	0,87 ($p = 0,005$)	0,76 ($p = 0,030$)	0,89 ($p = 0,003$)	0,21	0,75 ($p = 0,031$)	–0,75 ($p = 0,032$)	–0,64	0,67
Omjer E465/E665	0,91 ($p = 0,001$)	0,75 ($p = 0,030$)	0,97 ($p < 0,001$)	–0,07	0,73 ($p = 0,040$)	–0,72 ($p = 0,042$)	–0,91 ($p = 0,002$)	0,91 ($p = 0,002$)
Omjer H/C	–0,82 ($p = 0,013$)	–0,63	–0,93 ($p = 0,001$)	0,19	–0,58	0,58	0,88 ($p = 0,003$)	–0,88 ($p = 0,003$)
Omjer N/C	–0,95 ($p < 0,001$)	–0,86 ($p = 0,006$)	–0,92 ($p = 0,001$)	–0,33	–0,87 ($p = 0,005$)	0,86 ($p = 0,006$)	0,64	–0,67
Omjer S/C	–0,78 ($p = 0,023$)	–0,80 ($p = 0,018$)	–0,64	–0,56	–0,86 ($p = 0,06$)	0,84 ($p = 0,09$)	0,36	–0,39
Omjer O/C	–0,86 ($p = 0,006$)	–0,68	–0,95 ($p < 0,001$)	0,19	–0,63	0,63	0,93 ($p = 0,001$)	–0,93 ($p = 0,001$)
Omjer (N+O)/C	–0,86 ($p = 0,006$)	–0,68	–0,95 ($p < 0,001$)	0,19	–0,63	0,63	0,93 ($p = 0,001$)	–0,93 ($p = 0,001$)

(a) – hidrolitička kiselost; (b) – kapacitet izmjene kationa; (c) – ukupni organski ugljik; (d) – ugljik huminskih kiselina; (e) – ugljik fulvokiselina; (f), (g), (h), (i) – parametri dobiveni modeliranjem Freundlichovim modelom; (j) – koeficijent raspodjele organskog ugljika; (k) – molarna slobodna Gibbsova energija; (l), (m) – koeficijenti histereze.

Tablica 40. Matrična korelacija svojstava tla i parametara dobivenih Freundlich-ovim modelom za sorpciju i desorpciju imidakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4). Podebljani brojevi označavaju statistički značajne korelacije pri $p < 0,05$.

Parametri Svojstva tla	$K_F^{sor (f)}$	$1/n^{sor (g)}$	$K_F^{des (h)}$	$1/n^{des (i)}$	$K_{OC}^{(j)}$	$\Delta G^{(k)}$	$H^{(l)}$	$\lambda^{(m)}$
pH	–0,61	–0,94 ($p = 0,001$)	–0,27	–0,91 ($p = 0,001$)	–0,71 ($p = 0,047$)	0,67	–0,82 ($p = 0,013$)	0,78 ($p = 0,022$)
HK^(a)	0,98 ($p < 0,001$)	0,87 ($p = 0,005$)	0,85 ($p = 0,007$)	0,93 ($p = 0,001$)	0,97 ($p < 0,001$)	–0,96 ($p < 0,001$)	0,97 ($p < 0,001$)	–0,97 ($p < 0,001$)
KIK^(b)	0,95 ($p < 0,001$)	0,94 ($p = 0,001$)	0,77 ($p = 0,027$)	0,98 ($p < 0,001$)	0,94 ($p = 0,001$)	–0,92 ($p = 0,001$)	0,98 ($p < 0,001$)	–0,96 ($p < 0,001$)
glina	–0,78 ($p = 0,023$)	–0,95 ($p < 0,001$)	–0,48	–0,97 ($p < 0,001$)	–0,89 ($p = 0,003$)	0,87 ($p = 0,005$)	–0,94 ($p = 0,001$)	0,92 ($p = 0,001$)
OC^(c)	0,92 ($p = 0,001$)	0,58	0,99 ($p < 0,001$)	0,66	0,75 ($p = 0,030$)	–0,75 ($p = 0,033$)	0,73 ($p = 0,039$)	–0,75 ($p = 0,034$)
OC_(Hum.kis.)^(d)	0,01	0,22	–0,02	0,14	–0,15	0,20	–0,01	0,04
OC_(Ful.kis.)^(e)	0,93 ($p = 0,001$)	0,62	0,91 ($p = 0,002$)	0,71 ($p = 0,047$)	0,90 ($p = 0,003$)	–0,91 ($p = 0,002$)	0,83 ($p = 0,011$)	–0,85 ($p = 0,008$)
Omjer E465/E665	0,90 ($p = 0,002$)	0,65	0,94 ($p = 0,001$)	0,70	0,73 ($p = 0,042$)	–0,71 ($p = 0,050$)	0,74 ($p = 0,037$)	–0,74 ($p = 0,035$)
Omjer H/C	–0,84 ($p = 0,009$)	–0,39	–0,98 ($p < 0,001$)	–0,49	–0,66	0,67	–0,60	0,63
Omjer N/C	–0,98 ($p < 0,001$)	–0,81 ($p = 0,016$)	–0,87 ($p = 0,004$)	–0,87 ($p < 0,001$)	–0,97 ($p < 0,001$)	0,96 ($p < 0,001$)	–0,94 ($p < 0,001$)	0,95 ($p < 0,001$)
Omjer S/C	–0,76 ($p = 0,027$)	–0,98 ($p < 0,001$)	–0,47	–0,97 ($p < 0,001$)	–0,82 ($p = 0,013$)	0,78 ($p = 0,022$)	–0,90 ($p = 0,002$)	0,88 ($p = 0,004$)
Omjer O/C	–0,86 ($p = 0,006$)	–0,50	–0,97 ($p < 0,001$)	–0,57	–0,66	0,65	–0,64	0,65
Omjer (N+O)/C	–0,86 ($p = 0,007$)	–0,50	–0,96 ($p < 0,001$)	–0,57	–0,66	0,65	–0,64	0,65

(a) – hidrolitička kiselost; (b) – kapacitet izmjene kationa; (c) – ukupni organski ugljik; (d) – ugljik huminskih kiselina; (e) – ugljik fulvokiselina; (f), (g), (h), (i) – parametri dobiveni modeliranjem Freundlichovim modelom; (j) – koeficijent raspodjele organskog ugljika; (k) – molarna slobodna Gibbsova energija; (l), (m) – koeficijenti histereze.

Tablica 41. Matrična korelacija svojstava tla i parametara dobivenih Freundlich-ovim modelom za sorpciju i desorpciju tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4). Podebljani brojevi označavaju statistički značajne korelacije pri $p < 0,05$.

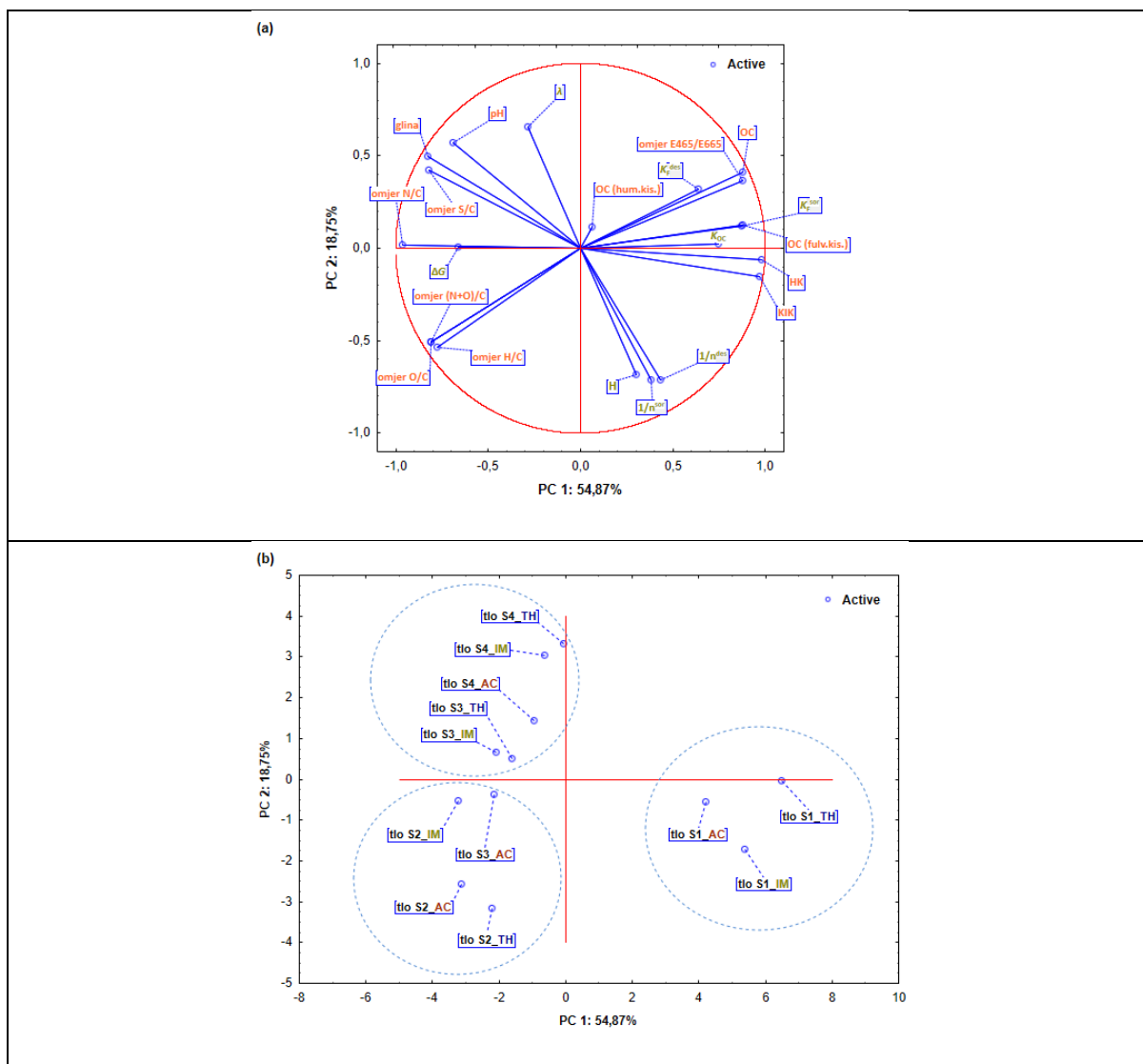
Parametri Svojstva tla	$K_F^{(f)}$	$1/n^{(g)}$	$K_F^{(h)}$	$1/n^{(i)}$	$K_{OC}^{(j)}$	$\Delta G^{(k)}$	$H^{(l)}$	$\lambda^{(m)}$
pH	–0,69	–0,42	–0,41	–0,56	–0,76 ($p = 0,029$)	0,70	–0,54	0,50
HK^(a)	0,99 ($p < 0,001$)	–0,25	0,90 ($p = 0,002$)	–0,01	0,99 ($p < 0,001$)	–0,98 ($p < 0,001$)	0,42	–0,44
KIK^(b)	0,98 ($p < 0,001$)	–0,11	0,85 ($p = 0,008$)	0,09	0,98 ($p < 0,001$)	–0,96 ($p < 0,001$)	0,41	–0,41
glina	–0,84 ($p = 0,009$)	–0,22	–0,58	–0,48	–0,91 ($p = 0,002$)	0,87 ($p = 0,005$)	–0,70	0,68
OC^(c)	0,88 ($p = 0,004$)	–0,63	0,99 ($p < 0,001$)	–0,51	0,80 ($p = 0,018$)	–0,81 ($p = 0,015$)	–0,05	0,01
OC(Hum.kis.)^(d)	0,03	0,15	0,07	–0,17	–0,03	0,09	–0,55	0,59
OC(Ful.kis.)^(e)	0,90 ($p = 0,002$)	–0,49	0,89 ($p = 0,003$)	–0,19	0,88 ($p = 0,004$)	–0,91 ($p = 0,002$)	0,40	–0,45
Omjer E465/E665	0,87 ($p = 0,005$)	–0,54	0,97 ($p < 0,001$)	–0,47	0,79 ($p = 0,020$)	–0,79 ($p = 0,020$)	–0,11	0,08
Omjer H/C	–0,79 ($p = 0,022$)	0,77 ($p = 0,026$)	–0,95 ($p < 0,001$)	0,63	–0,69	0,72 ($p = 0,042$)	0,10	–0,04
Omjer N/C	–0,98 ($p < 0,001$)	0,32	–0,91 ($p = 0,002$)	0,04	–0,97 ($p < 0,001$)	0,98 ($p < 0,001$)	–0,44	0,47
Omjer S/C	–0,83 ($p = 0,01$)	–0,23	–0,60	–0,38	–0,87 ($p = 0,005$)	0,82 ($p = 0,012$)	–0,49	0,46
Omjer O/C	–0,81 ($p = 0,015$)	0,68	–0,97 ($p < 0,001$)	0,62	–0,71 ($p = 0,051$)	0,72 ($p = 0,042$)	0,19	–0,14
Omjer (N+O)/C	–0,81 ($p = 0,015$)	0,68	–0,97 ($p < 0,001$)	0,62	–0,71 ($p = 0,051$)	0,72 ($p = 0,042$)	0,19	–0,14

^(a) – hidrolitička kiselost; ^(b) – kapacitet izmjene kationa; ^(c) – ukupni organski ugljik; ^(d) – ugljik huminskih kiselina; ^(e) – ugljik fulvokiselina; ^{(f), (g), (h), (i)} – parametri dobiveni modeliranjem Freundlichovim modelom; ^(j) – koeficijent raspodjele organskog ugljika; ^(k) – molarna slobodna Gibbsova energija; ^{(l), (m)} – koeficijenti histereze.

4.7. Određivanje dominantnih fizikalno-kemijskih svojstava tla na sorpcijsko/desorpcijske ravnotežne procese acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida

Analiza glavnih komponenti (PCA) primjenjena je poradi utvrđivanja dominantnih fizikalno-kemijskih svojstava tla na ravnotežne procese sorpcije/desorpcije analiziranih insekticida za svako analizirano tlo. Procijenjeni sorpcijsko/desorpcijski parametri insekticida i karakteristike tla korišteni su kao varijable za analizu, insekticidi kao varijable aktivnih slučajeva i tla kao grupna varijabla. Rezultati PCA analize prikazani su na Slici 34. a i b i u Tablici 42. Tablica 42. prikazuje prva četiri glavne komponente (PC) sa svojstvenim vrijednostima vektora većim od 1,0 koji su zadržani u analizi. Sa četiri glavne komponente, moguće je objasniti 93,98 % varijance skupnih podataka. Prva komponenta PC 1 doprinosi s više od polovice ukupne varijabilnosti u iznosu od 54,87 %, dok preostali dio od 18,75; 12,28 i 8,08 % otpada na PC 2, PC 3 i PC 4.

Slika 34 a i b prikazuje projekciju aktivnih varijabli (svojstva tla, procijenjeni parametri sorpcije/desorpcije analiziranih insekticida) i slučajeva (tla i insekticidi) u faktorskoj ravlini. Može se uočiti da su tla grupirana u tri klastera ovisno o analiziranim fizikalno-kemijskim svojstvima tla: (1) klaster tla S1 s najvišim vrijednostima OC, fulvinskih kiselina, HK, KIK, i omjerom E465/E665 lokaliziran na pozitivnoj strani PC 1, (2) klaster tala S3 i S4 s najvećim udjelom gline, pH vrijednosti i omjera N/C i S/C koji zauzimaju pozitivnu stranu PC 2 i (3) klaster tla S2 u kojem dominiraju i lokalizirani su omjeri O/C, H/C i (N + O)/C na negativnoj strani PC 1. U prvom klasteru tlo S1 pokazuje najjače vezivanje i kapacitet otpuštanja svih analiziranih insekticida (Slika 34 a, b). Osim toga, može se primjetiti da od svih insekticida, tiakloprid pokazuje najjači kapacitet sorpcije u tlu S1. Ovo dokazuje činjenica da su u drugom kvadrantu pozitivne strane PC1 grupirane varijable, K_F^{sor} , K_F^{des} i K_{OC} , koji ukazuju na jačinu sorpcijskog kapaciteta. Kapacitet sorpcije/desorpcije tiakloprida na tlu S1 prvenstveno ovisi o karakteristikama tla lokaliziranim u pozitivnoj strani PC1 (Slika 34 a, b). Sorpcija imidakloprida i acetamiprida na tlu S1 dominantno ovisi o KIK-u tla, a karakterizirana je izraženijom histerezom (H koeficijent), što ukazuje na najjača neslaganja između izoterma sorpcije i desorpcije. U klasteru 2 (pozitivna strana PC 2), može se uočiti da su sorpcijski kapaciteti imidakloprida i tiakloprida na tlu S4 jače izraženi nego na tlu S3. U istom klasteru nalazi se i tlo S4 na kojem se odvija sorpcija acetamiprida. U razmatranim tlima sorpcija insekticida dominantno je ovisna o sadržaju gline i kiselosti tla, ali na sorpciju tiakloprida na tlu S3 i acetamiprida na tlu S4 utječe i prisutnost huminskih kiselina u tlu. Nadalje, uočena je pojava histereze između izoterma sorpcije i desorpcije karakterizirane koeficijentom λ . Konačno, u klasteru 3, lokalizirani su tlo S2 na kojem se odvija sorpcija sva tri analizirana insekticida i tlo S3 na kojem se odvija sorpcija acetamiprida. U navedenim tlima procesi sorpcije/desorpcije dominantno ovise o sorpcijskoj Gibbsovoj slobodnoj energiji (ΔG).



Slika 34 a i b. Rezultati ovisnosti fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlama (S1 – S4) dobiveni Freundlichovim nelinearnim modelom ravnoteže dobiveni analizom glavnih komponenti (PCA) predstavljeni s dvije glavne komponente (PC1 i PC2). Projekcije (a) aktivnih varijabli (parametri sorpcije/desorpcije analiziranih insekticida i fizikalno-kemijski parametri tla) i (b) slučajevi (tla i insekticidi) na faktorskoj ravnini.

Interpretacija glavnih komponenti (PC 1 – PC 4) provedena je primjenom svojstvenih vektora (Tablica 42.). Komponenta PC1 definirana je varijablom koja karakterizira fizikalno-kemijska svojstva tla: HK, KIK, OC te omjerima E465/E665 i N/C. Sadržaj KIK-a pokazao je najveću vrijednost svojstvenog vektora (0,340), dok su vrijednosti svojstvenih vektora HK i omjera N/C bili su unutar 10% vrijednosti svojstvenog vektora KIK-a. Iako svi navedeni parametri pokazuju međusobno značajne statističke ovisnosti (Tablica 42.), a u izračun KIK parametra uključen je i parametar HK, parametar KIK odabran je među indikatorima PC 1. Između procijenjenih parametara sorpcije/desorpcije samo K_F^{sor} definira komponentu PC 1 (Tablica 42.). Ovaj parametar pokazao je statistički značajnu ovisnost s

većinom fizikalno-kemijskih svojstava tla te je iz tog razloga uzet kao jedini pokazatelj za ocjenu sorpcijsko/desorpcijskog kapaciteta analiziranih insekticida.

Tablica.42. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) fizikalnih i kemijskih svojstava tala i procijenjenih parametara ravnotežnih procesa sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim Freundlich-ovim modelom. Doprinos varijabli u ukupnoj varijabilnosti prikazan je s četiri glavne komponente (PC1 – PC4) i vrijednostima svojstvenih vektora.

Parametri	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
Svojstvena vrijednost	11,52	3,94	2,58	1,70
% Ukupne varijanca	54,87	18,75	12,28	8,08
Kumulativno %	54,87	73,62	85,90	93,98
Svojstveni vektori				
HK^(a)	0,289	–0,031	0,071	0,073
pH	–0,203	0,287	–0,072	0,305
KIK^(b)	0,340	–0,078	0,095	–0,066
glina	–0,243	0,251	–0,026	0,057
OC^(c)	0,258	0,207	0,128	0,082
OC_(Hum.kis.)^(d)	0,019	0,058	0,206	–0,647
OC_(Ful.kis.)^(e)	0,259	0,064	0,015	0,333
omjer E465/E665	0,258	0,184	0,161	–0,059
omjer H/C	–0,227	–0,290	–0,096	–0,221
omjer N/C	–0,284	0,009	–0,049	–0,166
omjer S/C	–0,242	0,212	–0,092	0,248
omjer O/C	–0,238	–0,255	–0,146	–0,043
omjer (N+O)/C	–0,238	–0,254	–0,146	–0,043
K_F^{sor}^(f)	0,287	0,059	–0,272	–0,087
1/n^{sor}^(g)	0,112	–0,360	0,304	–0,010
K_F^{des}^(h)	0,188	0,162	–0,406	–0,133
1/n^{des}⁽ⁱ⁾	0,127	–0,360	0,275	0,154
K_{OC}^(j)	0,220	0,012	–0,381	–0,137
ΔG^(k)	–0,194	0,002	0,366	0,223
λ^(l)	–0,084	0,311	0,284	–0,217
H^(m)	0,089	–0,323	–0,255	0,220

(a) – hidrolitička kiselost; (b) – kapacitet izmjene kationa; (c) – ukupni organski ugljik; (d) – ugljik huminskih kiselina; (e) – ugljik fulvokiselina; (f), (g), (h), (i) – parametri dobiveni modeliranjem s Freundlich-ovim modelom; (j) – koeficijent raspodjele organskog ugljika; (k) – molarna slobodna Gibbsova energija; (l), (m) – koeficijenti histereze.

Komponenta PC 2 definirana je omjerom H/C i Freundlich-ovim koeficijentima nelinearnosti, $1/n^{\text{sor}}$ i $1/n^{\text{des}}$ (–0,360). Analizirajući njihovu korelaciju s fizikalno-kemijskim svojstvima tala, uočeno je da su oba parametra značajno u korelaciji s pH vrijednostima i sadržajem gline (Tablica 42.) Prema tome, oba parametra se podrazumjevaju ključnim pokazateljima sorpcijskog/desorpcijskog kapaciteta tla za analizirane insekticide. U PC 3, dominirale su vrijednosti svojstvenog vektora koeficijenta K_F^{des} (–0,406), a niti jedan parametar nije bio unutar 10 % vrijednosti od K_F^{des} . Sukladno tome, parametar

K_F^{des} je zadržan kao najvažniji pokazatelj komponente PC 3. Udio huminskih kiselina ($OC_{(\text{Hum.kis.})}$) u komponenti PC 4 odabran je kao fizikalno-kemijsko svojstvo za objašnjenje sorpcije/desorpcije insekticida na tlu zbog najveće vrijednosti vlastitog vektora, a niti jedno drugo svojstvo tla nije imalo vrijednost svojstvenog vektora unutar 10 % vrijednosti $OC_{(\text{Hum.kis.})}$.

Primjenjena PCA i korelacijske analize ukazuju da fizikalno-kemijska svojstva tla: KIK, huminske kiseline i omjer H/C pokazuju najjači utjecaj na ravnotežne procese sorpcije/desorpcije analiziranih neonikotinoida. Kao i kod kinetičkih procesa određeni su faktori težine za varijable u definiciji pojedinih glavnih komponenti i to redom: za PC1 (KIK i K_F^{sor}) 0,58; PC 2 ($1/n^{\text{sor}}$ i $1/n^{\text{des}}$) 0,20; PC3 (K_F^{des}) 0,13 i za PC4 (huminske kiseline) 0,09.

Rezultati višestruke regresije između fizikalno-kemijskih svojstava (KIK, sadržaj huminskih kiselina ($CO_{(\text{Hum.kis.})}$), omjer H/C) i koeficijenata sorpcije/desorpcije (K_F^{sor} , K_F^{des} , $1/n^{\text{sor}}$ i $1/n^{\text{des}}$) rezultirale su odnosima prikazanim u Tablici 43.

Tablica.43. Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla: kapaciteta kationske izmjene (KIK), sadržaja huminskih kiselina ($OC_{(\text{Hum.kis.})}$) i omjera H/C na procijenjene parametre sorpcije/desorpcije: K_F^{sor} , K_F^{des} , $1/n^{\text{sor}}$ i $1/n^{\text{des}}$ prikazan višestrukom linearnom regresijom.

Regresijska jednadžba	R^2	p
Sorpcija		
$K_F^{\text{sor}} = 0,417 \times \text{KIK} - 1,859 \times \text{omjer H/C} + 0,467 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 8,160$	0,937	0,0024
$1/n^{\text{sor}} = 0,006 \times \text{KIK} - 0,005 \times \text{omjer H/C} - 0,008 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} + 0,520$	0,642	0,0736
$K_F^{\text{des}} = 0,358 \times \text{KIK} - 4,497 \times \text{omjer H/C} + 1,963 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} + 9,489$	0,985	0,0001
$1/n^{\text{des}} = 0,005 \times \text{KIK} + 0,040 \times \text{omjer H/C} - 0,082 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} + 0,346$	0,412	0,1863
Imidaklopid		
$K_F^{\text{sor}} = 0,727 \times \text{KIK} - 3,247 \times \text{omjer H/C} - 3,420 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 12,911$	0,986	0,0001
$1/n^{\text{sor}} = 0,017 \times \text{KIK} + 0,047 \times \text{omjer H/C} + 0,024 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 0,319$	0,943	0,0020
$K_F^{\text{des}} = 0,256 \times \text{KIK} - 8,740 \times \text{omjer H/C} - 0,919 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} + 41,082$	0,991	<0,0001
$1/n^{\text{des}} = 0,023 \times \text{KIK} + 0,048 \times \text{omjer H/C} - 0,025 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 0,692$	0,993	<0,0001
Tiaklopid		
$K_F^{\text{sor}} = 1,713 \times \text{KIK} - 4,087 \times \text{omjer H/C} - 6,811 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 54,201$	0,998	<0,0001
$1/n^{\text{sor}} = 0,009 \times \text{KIK} + 0,139 \times \text{omjer H/C} + 0,003 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 0,253$	0,752	0,0356
$K_F^{\text{des}} = 1,342 \times \text{KIK} - 22,126 \times \text{omjer H/C} + 7,501 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} + 51,968$	0,999	<0,0001
$1/n^{\text{des}} = 0,017 \times \text{KIK} + 0,185 \times \text{omjer H/C} - 0,244 \times OC_{(\text{Hum.kis.})} - 0,711$	0,962	0,0009

Najjača korelacija (najviša vrijednost R^2) i najveća značajnost (najniža p vrijednost) nezavisnih varijabli (huminske kiseline ($OC_{(\text{Hum.kis.})}$), omjer H/C i KIK) dobivena za sorpciju tiakloprida predstavljena s K_F^{sor} kao zavisnom varijablom. $R^2 = 0,998$ i $p < 0,001$ vrijednosti pokazuju jak utjecaj

sorpcijskih parametara i odabranih svojstava tla. Stoga su i huminske kiseline ($OC_{(Hum.kis.)}$) i omjer H/C imali dominantan negativan učinak na sorpciju dok je učinak KIK-a bio slab i pozitivan. Pozitivni odnosi između koeficijenata $1/n^{sor}$ i $1/n^{des}$ s huminskim kiselinama ($OC_{(Hum.kis.)}$) i omjerom H/C i pozitivan odnos s KIK-om utvrđeni su za imidaklopid i tiaklopid. Najlošija korelacija ($R^2 = 0,642$), a najniža značajnost ($p = 0,0736$) dobivena je između parametra $1/n^{sor}$ acetamiprida i odabranih svojstava tla. Vrijednost $1/n^{sor}$ negativno korelira s udjelom huminskih kiselina ($OC_{(Hum.kis.)}$) i omjerom H/C i pozitivno s vrijednošću KIK. Na parametar K_F^{des} za sve neonikotinoide dominantno je utjecao omjer H/C. Rezultati dobiveni višestrukom regresijom ukazuju da sadržaj huminskih kiselina, ali i njihova hidrofobnost ili hidrofilnost dominantno utječu na ravnotežnu sorpciju i desorpciju analiziranih insekticida na analiziranim tlima.

5. R A S P R A V A

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

Procjena rizika izloženosti divljih životinja i ljudi neonikotinoidima zahtijeva opsežno prikupljanje podataka o njihovoj sudbini, ponašanju i ekotoksikološkim učincima, no ti su podaci ili nedostatni ili nedovoljno kvalitetni [85,388]. Tlo ima vitalnu ulogu u raspodjeli i sudbini neonikotinoida. Samo dio primijenjene aktivne neonikotinoidne tvari preuzima biljka i to u promjenljivim količinama (od 1,6 do 20 %) [389], ostavljajući ostatke koji mogu proći pokretnost u tlu (u druge medije okoliša ili neciljne organizme), razgradnju (abiotsku ili biotsku) ili procese sorpcije/desorpcije, u kojima se molekule insekticida povezuju s čvrstom fazom tla i zadržavaju u matrici tla [53]. Istraživanja o ponašanju neonikotinoidnih insekticida u tlu tijekom posljednjih dvadesetak godina ukazala su na njihovu značajnu prisutnost u ciklusu kruženja tvari u okolišu. Europska komisija izradila je akcijske planove i strategije u cilju postizanja klimatske neutralnosti do 2050. godine. Strategija „od polja do stola“ postavlja načela za čistiju poljoprivredu EU-e bez pesticida s manje gnojiva i nižim emisijama stakleničkih plinova. Međunarodna unija znanosti o tlu (Union of Soil Sciences) proglasila je krajem 2015. godine Međunarodno desetljeće tala 2015. – 2024. kako bi se povećala svijest i razumijevanje važnosti tla.

Prilikom analiziranja ponašanja insekticida izrazito je važno poznavati bioraspoloživost, tj. udio insekticida u tlu koji se može desorbirati ili razgraditi tijekom vremena, jer samo frakcija insekticida koja je bioraspoloživa, ali ne i ukupna količina insekticida, predstavlja rizik za ekosustave. Općenito, bioraspoloživost insekticida kontroliraju brojna fizikalno-kemijska svojstva tla i fizikalno-kemijske interakcije molekule insekticida i koloida tla, dok uvjeti sustava tla, kao što su pH, temperatura i vlažnost, imaju važnu ulogu u određivanju smjera i intenziteta specifičnih interakcija. Dokazano je da povećanje temperature značajno smanjuje sorpciju neonikotinoida na česticama tla, ali i povećava njihovu desorpciju, koja nastaje zbog porasta kinetičke energije molekula i slabljenja njihovih međumolekularnih interakcija s površinama tla. Broznić i sur. pronašli su da je povećanje temperature s 20 na 40 °C uzrokovalo otprilike dva puta slabiju sorpciju i jaču desorpciju imidakloprida [370]. Promjene temperature imaju značajan utjecaj na ponašanje neonikotinoida u tlima u područjima s visokim temperaturama zraka ali i kada se primjenjuju u stakleničkim uvjetima. Naime, više temperature povećavaju hlapljivost i pokretljivost neonikotinoida i olakšavaju njihovo oslobađanje iz čestica tla u vodenu fazu, što dovodi do brže migracije neonikotinoida u okoliš i povećava rizik od onečišćenja podzemnih i površinskih voda.

Proučavanjem procesa sorpcije/desorpcije i transporta analiziranih neonikotinoida stiče se detaljniji uvid o njihovom ponašanju u sustavu tlo/voda s ciljem smanjenja opasnosti kontaminacije površinskih i podzemnih voda. Omogućuje se bolji nadzor uz ograničenu i kontroliranu primjenu insekticida na poljoprivrednim nasadima, vrlo precizna procjena rizika zagađenja okoliša na lokalitetima primjene i dostupnost kvalitetnih i zdravstveno ispravnih namirnica i vode za piće što predstavlja temelj za razvitak kako gospodarskog tako i životnog standarda lokalne zajednice ali i šireg područja. Različitosti u kemijskoj strukturi insekticida imaju izrazit utjecaj na sorpcijsko/desorpcijsko ponašanje,

odnosno mehanizmi ovih procesa su ovisni o kemijskoj strukturi insekticida, ali i o fizikalno-kemijskim karakteristikama tla. Stoga je vrlo bitno utvrditi utjecaj kemijske strukture insekticida na sorpcijsko/desorpcijske procese, i uspostavljanje mogućih kemijskih veza između molekule insekticida i koloida tla.

Analizirani insekticidi, acetamiprid, imidakloprid i tiakloprid koji su bili predmet ovog istraživanja pripadaju istoj skupini insekticida i imaju vrlo sličnu veličinu molekula i kemijsku strukturu, kao što je prikazano u Tablicama 1., 2. i 3. Ipak neka od njihovih osnovnih fizičkih svojstava kao što su topljivost u vodi i lipofilnost (K_{OW}) su vrlo različita. Topljivost tiakloprida je za red veličine niža od topljivosti acetamiprida i imidakloprida te ima najnižu vrijednost topljivosti od svih neonikotinoida ^[26]. Na topljivost tiakloprida ne utječe pH u rasponu između 4 i 9, i nema kisela ili bazična svojstva u vodenoj otopini ^[390]. Koeficijent distribucije K_{OW} , ili $\log K_{OW}$, je važan parametar jer je izravno proporcionalan sklonosti neonikotinoida da se sorbiraju na tlo. U slučaju tiakloprida s najvećom vrijednošću $\log K_{OW} = 1,3$ (Tablica 3), afinitet prema organskoj tvari tla je izrazito visok pa se ovaj insekticid praktički potpuno sorbira na organsku tvar tla. Osim toga, tiakloprid je tri puta lipofilniji od acetamiprida i pet puta lipofilniji od imidakloprida. Takvo ponašanje je u velikom nesrazmjeru s činjenicom da tiakloprid može stvoriti više vodikovih veza nego acetamiprid (3 vs. 4, Tablica 1. i 2.) ^[391]. Također i imidakloprid može stvoriti 4 vodikove veze (Tablica 3.).

U nastavku će detaljnije biti objašnjena kemijska struktura ispitivanih insekticida. Naime, imidakloprid je derivat nitrogvandina i sastoji se od piridinskog i imidazolidinskog prstena, a karakterizira ga nitro skupina koja je odgovorna za njegovu insekticidnu aktivnost. Nasuprot tome, acetamiprid i tiakloprid su derivati N-cijanoamidina. Također, poput imidakloprida, oba N-cijanomidina imaju piridinski prsten, ali s cijano skupinom odgovornom za njihovu insekticidnu aktivnost. Međutim, acetamiprid i tiakloprid se razlikuju u kemijskoj strukturi. U tiaklopridu je 1,3-tiazolidin-2-ilidenska skupina supstituirana s (6-kloropiridin-3-il) metilnom skupinom u prstenu. U slučaju acetamiprida koji je acetamidin, aminovodici su supstituirani s (6-kloropiridin-3-il) metilom i metilnom skupinom, dok je vodik vezan na imino dušik zamijenjen cijano skupinom (Tablica 1. Slika 3.). Glavna strukturna razlika između acetamiprida i druga dva neonikotinoida je da tiakloprid i imidakloprid posjeduju tiazolidinski i imidazolidinski prsten, to jest, tiazolidinski i imidazolidinski dušik tiakloprida i imidakloprida nose veliku aromatsku jedinicu, što bi moglo pridonijeti njihovoj niskoj topljivosti u vodi ^[392]. Razlika u acidobaznim svojstvima neonikotinoida pridonosi njihovoj razlici u sorpciji/desorpciji u tlima. Acetamiprid ima pK_a vrijednost od 0,7, pK_a vrijednost imidakloprida je 1,56 i 11,12, dok tiakloprid ne disocira (Tablica 3.) ^[26,85]. Iznimno nizak pK_a acetamiprida implicira da je jaka kiselina (i naveden je kao takav ^[85] i posljedično, pri tipičnom pH tla, acetamiprid postoji u ionskom obliku, što bi predstavljalo veliki doprinos razlike u sorpcijsko/kinetičkom ponašanju. Međutim, povezivanje strukture acetamiprida do jakih kiselih svojstava nije logična jer nema funkcionalnih skupina koje bi

disocirale pri tako niskom pH. Zapravo, prisutnost atoma dušika čini i acetamiprid i tiakloprid slabim bazama. Dakle, ova pK_a vrijednost označava kiselost protoniranog oblika molekule. Protonacija na određenom mjestu u molekuli ovisi o protonskom afinitetu određenog atoma, ali u većini slučajeva, protonski afinitet različitih mjesta u molekuli je rezultat sinergističkog učinka svih prisutnih funkcionalnih skupina ^[393]. Kako je već rečeno, podaci ukazuju da je acetamiprid jaka kiselina, pa pri niskim pH vrijednostima (kiseli uvjeti), acetamiprid će biti manje disociran i ostat će u neutralnom molekularnom obliku. U alkalnim uvjetima počinje njegova disocijacija, što rezultira povećanom pokretljivošću u tlu. Imidakloprid se podvrgava vrlo slaboj disocijaciji pri pH vrijednostima tla od 5 – 8 ^[51,387], dok se pri vrlo visokim pH vrijednostima povećava disocijacija, što može utjecati na njegovu bioraspoloživost i interakcije sa sastojcima tla.

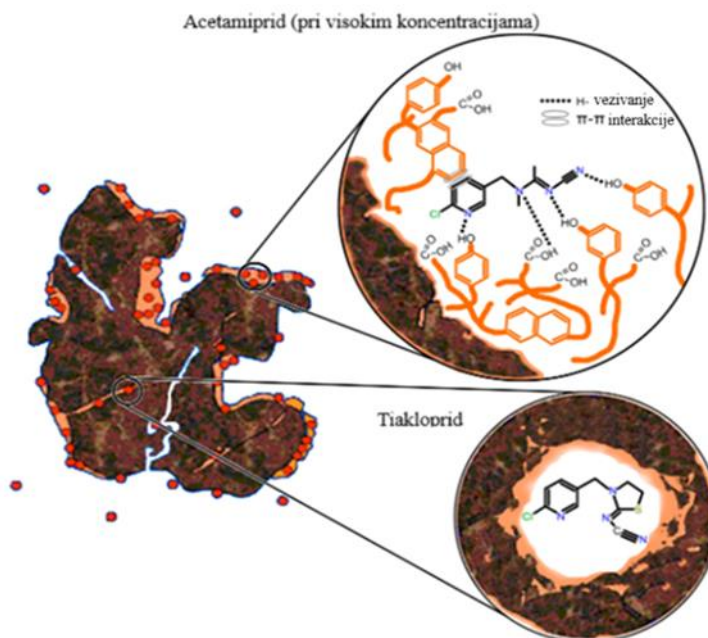
Nadalje, neonikotinoidi također sadrže atome dušika u sličnom okruženju: jedan sp-hibridiziran (nitrilna skupina – N u acetamipridu i tiaklopridu), dva/tri sp²-hibridizirana (od kojih je jedan piridinski N u svim neonikotinoidima) i jedan sp³-hibridizirani N. Najizraženija razlika može se primijetiti za sp³ N, budući da se nalazi unutar strukture prstena i blizu S ili N u tiaklopridu i imidaklopridu, ali ne i u acetamipridu. Stoga je vjerojatno da je ovaj sp³ N odgovoran za protonaciju pri niskom pH. Protonacija sp³ N u molekuli imidakloprida dogodit će se pri vrlo kiseloj pH vrijednosti, obično ispod pH < 4 jer nitrogvanidinski dio ima relativno nisku bazičnost. Protonacija sp³ N na tiokarbamatnom ostatku tiakloprida također će se pojaviti u kiselim uvjetima (pH < 5) jer tiakloprid ima nešto višu bazičnost u usporedbi s nitrogvanidinskim ostatkom imidakloprida, ali još uvijek zahtijeva kiselo okruženje za protonaciju. Protonacija neonikotinoida koji sadrže nitro skupinu dobro je istražena ^[393], ali pretraživanjem literature nisu pronađena ekvivalentna istraživanja o acetamipridu koja bi potvrdila ove pretpostavke. Opisane razlike u molekularnoj strukturi, koje rezultiraju slabom topljivošću tiakloprida u vodi, većom lipofilnošću i različitim kiselo-baznim svojstvima, daju objašnjenje razlika u sorpcijsko/desorpcijskom ponašanju ovih spojeva.

Općenito, svi neonikotinoidi sadrže cijano ili nitro skupine koje čine negativno nabijeni dio molekule i povezani su aromatskim strukturama koje su manjkave u π -elektronima. Još jedan djelomično negativan dio molekule je atom dušika unutar piridinskog prstena, koji ima usamljeni elektronski par i može stvarati π - π ili p- π elektron donor-akceptorske interakcije (EDA) s aromatskim dijelovima organske tvari tla, kojima su bogate huminske tvari ^[394]. Kisik u skupini –NO₂ u imidaklopridu može se vezati s organskom tvari tla stvaranjem H-veza s funkcionalnim skupinama organske tvari (karboksil, hidroksil, amid) ^[387,395]. Nadalje, heteroatomi N, S i Cl u molekulama neonikotinoida mogu djelovati kao akceptori vodikove (H–) veze i formirati H-veze s H-donirajućim funkcionalnim skupinama u tlu ^[396]. Rezultati istraživanja su pokazali bržu sorpciju tiakloprida u usporedbi s acetamipridom i imidaklopridom te veću količinu sorbiranog tiakloprida u ravnoteži za sva tla. Za sva tri ispitivana neonikotinoida postotak sorpcije kontroliran je količinom organskog ugljika u

tlu. Tiaklopid brzo postiže ravnotežu, što ukazuje da se je tiaklopid sorbirao na lako dostupnim vanjskim mjestima, bez ikakve difuzije unutar čestica. Budući da je u ravnoteži količina sorbiranog tiakloprida proporcionalna količini organske tvari, vjerojatno je da su ta mjesta tamo smještena. S druge strane, nakon početne brze faze sorpcije, acetamiprid je postupno dostigao ravnotežu što ukazuje da je difuzija unutar čestica relevantan proces za ovaj insekticid. Unatoč dužim vremenima postizanja ravnoteže, sorbirani udio ostalih insekticida nikad nije premašio onaj od tiakloprida. Rezultati desorpcije pokazali su da se acetamiprid lakše i temeljitije desorbira od imidakloprida i tiakloprida u svim tlima (prosječno zadržavanje za tiaklopid bilo je 93,9 %, naspram 84,6 % i 93,4 % za acetamiprid odnosno imidaklopid), što je također u skladu s njegovom većom topljivošću u vodi. Osim toga, ispitivanja su pokazala da su samo male količine insekticida desorbirane, što se može pripisati činjenici da se tiaklopid, imidaklopid i acetamiprid lako razgrađuju u tlu [26].

Poznato je da geokemijska svojstva tla, kao što su količina organske tvari i njezina svojstva, utječu na vrstu i intenzitet interakcija između molekula insekticida i tla. Iz tog su razloga, interakcije neonikotinoida s komponentama organske tvari tla odlučujući čimbenik u određivanju bioraspoloživosti ovih insekticida. Xing i Pignatello, pretpostavili su da se organska tvar tla sastoji od fleksibilne gumaste i nesavitljive staklaste faze [249]. Karakteristika staklaste faze je prisutnost nerelaksiranih slobodnih volumena u obliku unutarnjih pora nanometarskih veličina. Sorpcija u gumastoj fazi odvija se mehanizmom otapanja u čvrstoj fazi (raspodjela), a taj proces je linearan i nekompetitivan, za razliku od sorpcije u staklastoj fazi, koja se odvija dvostrukim mehanizmom koji uključuje distribuciju i sorpciju u unutarnje pore. Sorpcija u staklastoj fazi je nelinearna i konkurentna. Zbog svoje visoke topljivosti u vodi i umjerene polarizabilnosti, imidaklopid će imati najjaču tendenciju vezanja na gumastu fazu organske tvari tla (preko visokopolarne nitrogvandinske skupine), ali će također biti djelomično sorbiran u polarnim komponentama staklaste faze tla. Zbog slabe hidrofobnosti i visoke topljivosti u vodi, acetamiprid će se slabo sorbirati u hidrofobnim spojevima staklaste faze tla ali će stupati u interakciju s polarnim funkcionalnim skupinama gumaste faze. Međutim, njegova će ukupna sorpcija biti slaba do umjerena zbog prisutnosti manje polarnih funkcionalnih skupina u molekuli. Zbog visoke hidrofobnosti i slabe topljivosti u vodi, tiaklopid će imati najveću sklonost sorpcije na hidrofobnim dijelovima staklaste faze tla. Stoga se može zaključiti da će pri niskim koncentracijama insekticida većina molekula acetamiprida prvo zauzeti sorpcijska mjesta u gumastoj alifatskoj fazi, dok će se pri višim koncentracijama početi puniti sorpcijska mjesta u hidrofilnim staklastim regijama. Imidaklopid će ispuniti sorpcijska mjesta jednako u gumastoj i staklastoj fazi bez obzira na njegovu koncentraciju. Tiaklopid, kao najhidrofobnija molekula, ispunit će sorpcijska mjesta u staklenoj fazi tla pri niskim koncentracijama insekticida, dok će se pri višim koncentracijama početi puniti sorpcijska mjesta u gumastoj fazi tla (Slika 35.). Budući da sorpcijsko područje sadrži ograničen broj visokoenergetskih sorpcijskih mjesta, neonikotinoidne molekule zauzimaju ta mjesta najprije pri niskim koncentracijama,

što znači da pri niskim koncentracijama, dominira sorpcijski mehanizam raspodjele ^[126]. Stoga se raspodjela i specifična sorpcija neonikotinoida najvjerojatnije odvijaju istovremeno. S aspekta bioraspoloživosti smatra se da će neonikotinoidne molekule sorbirane u gumastoj fazi biti potpuno bioraspoložive, dok će one sorbirane u staklastoj fazi biti slabo bioraspoložive.



Slika 35. Shematski prikaz mogućih mehanizama sorpcije acetamiprida i tiakloprida (preuzeto od: ^[397])

Osim toga, De Jonge i Mittelmeijer-Hazeleger su dokazali da prirodni organski spojevi, kao što su huminske kiseline, imaju visoku mikroporoznost, s radijusom pora $< 20 \text{ \AA}$, pa je pretpostavka da bi vezanje neonikotinoida moglo biti rezultat nepovratnog "zarobljavanja" molekula u porama prirodne organske tvari ^[398]. Ako se pretpostavi da je radijus pore $10 \text{ \AA}$, izračunati volumen pora je oko $4200 \text{ \AA}^3$. Budući da su volumeni jedne molekule acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida $316, 276$ i $291 \text{ \AA}^3$, ^[259], moguće je da je "nepovratno zarobljavanje" uzrokovalo zarobljavanje molekula u porama. Međutim, ova pretpostavka ne može opravdati razliku u sorpcijskom ponašanju neonikotinoida jer njihove molekule imaju približno isti volumen. Za opisivanje svojstva organske tvari i korelaciju sa sorpcijskim/desorpcijskim parametarima, korišteni su omjeri $(N + O)/C$ i H/C , prvi predstavlja indeks polarnosti ^[126,317], a potonji označava stupanj aromatičnosti organske tvari tla ^[12,395,399]. Staklasta organska tvar manje je polarna od gumaste i pokazuje veći stupanj aromatičnosti. Promjene u H/C atomskom omjeru ukazuju na promjenu stupnja aromatičnosti organske tvari tla ^[272]. Atomski omjer H/C kretao se u istraživanju od vrijednosti 1 za potpuno aromatičnu strukturu do vrijednosti 2 za potpuno

alifatičnu strukturu. Izračunati molarni omjeri H/C pokazali su rastući trend hidrofilnosti od tla S1 (3,30) do S2 (4,64). Niža vrijednost omjera H/C ukazuje na veću količinu aromatskih spojeva s vezama $-C=C-$ organske faze tla, odnosno veću količinu hidrofobnih skupina. S višim vrijednostima omjera H/C, uočena je veća hidrofilnost. Omjer H/C pokazao je najveću zastupljenost hidrofobnih skupina u tlu S1, dok je tlo S2 bilo najhidrofilnije. Viši omjeri O/C i $(N + O)/C$ ukazuju na visoku polarnost i veći sadržaj kisika funkcionalnih skupina u organskoj tvari tla S2. Može se zaključiti da će aromatičnost općenito pogodovati sorpciji, dok će velika količina hidrofilnih karboksilnih skupina potiskivati sorpciju neonikotinoida. Polarne skupine mogu sudjelovati u stvaranju vodikove veze, što može značajno utjecati na trodimenzionalnu strukturu organske tvari. Npr, ako su dvovalentni kationi (npr. Ca^{2+}) vezani na funkcionalne skupine, dolazi do formiranja mostova između polarnih skupina i "uvrtanja" makromolekula, što dovodi do stvaranja hidrofobnih šupljina, što sugerira da će u takvim uvjetima sorpcija tiakloprida na huminskim komponentama biti najizraženija [272,273]. Za određivanje doprinosa aromatskih i alifatskih spojeva u sorpciji neonikotinoida, proučavana je ovisnost $\log K_{OC}$ i atomskog omjera H/C za analizirana tla. Dobiveni rezultati pokazuju da atomski omjeri H/C pokazuju korelaciju s afinitetom za sorpciju neonikotinoida, pokazujući negativan trend između $\log K_{OC}$ vrijednosti i alifatičnosti za ispitivana tla ($R^2 > 0,7932$). Korelacija između $\log K_{OC}$ vrijednosti i alifatičnosti ukazuje da što je veći broj polarnih funkcionalnih skupina, veća je sorpcija acetamiprida, što upućuje na to da su alifatske strukture s polarnim funkcionalnim skupinama koje tvore gumastu fazu prirodne organske tvari pogodan polarni medij za vezanje acetamiprida. To je u skladu s dobivenim redoslijedom nelinearnosti za sorpciju i desorpciju neonikotinoida na analiziranim tlima (tlo S1 > tlo S4 > tlo S3 > tlo S2). Međutim, desorpcija iz gumaste faze je spora, što upućuje na zaključak da je prividna ireverzibilnost sorpcije, tj. zadržavanje acetamiprida na prirodnoj organskoj tvari kontrolirano aromatskim strukturama koji čine staklastu fazu organske tvari. Nadalje, utvrđeno je da omjeri vrijednosti $1/n^{sor}$ rastu proporcionalno s porastom H/C, što ukazuje da s povećanjem alifatičnosti organske faze tla proces sorpcije postaje više proces raspodjele. Dakle, sorpcija/desorpcija neonikotinoida ne ovisi samo o njihovoj raspodjeli u organskoj fazi tla već je vezana uz specifične interakcije između polarnih skupina neonikotinoidnih molekula i polarnih mjesta u tlu [400]. Do sada je dokazano da tla čija je organska tvar fizički kondenzirana i kemijski reducirana u većoj mjeri pokazuju veću sorpcijsku sposobnost, a sorpcijske izoterme su više nelinearne, s izraženijom sorpcijskom/desorpcijskom histerezom i sporijom sorpcijom [124].

6. ZAKLJUČCI

Rezultati istraživanja mogu se sumirati prema sljedećim točkama:

1. Analiza kinetike sorpcije i desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima

- Za objašnjenje kinetike sorpcije i desorpcije neonikotinoida korišten je **bifazni model prvog reda**, koji je pokazao bolje rezultate u odnosu na druge modele.
- **Tiakloprid** postiže ravnotežu sorpcije unutar uskog vremenskog raspona (5,5 – 6,5 sati), dok je za ostale neonikotinoide ravnoteža postignuta u širem rasponu (5,3 – 95,5 sati). Ovo ukazuje na to da se tiakloprid sorbira na lako dostupnim vanjskim mjestima koloida, bez utjecaja unutarčestične difuzije.
- **Vrijeme ravnoteže desorpcije** svih neonikotinoida bilo je značajno dulje u odnosu na sorpciju (> 68 sati).
- **Sorpcija i desorpcija** neonikotinoida odvijaju se kao bifazni procesi s različitim brzinama reakcije u svakoj fazi.
- U prvoj fazi (do 1 sata) i na kraju reakcije (96 sati), **tiakloprid** je pokazao znatno jaču sorpciju od preostala dva insekticida.
- **Acetamiprid** se najlakše desorbirao sa svih tala (prosječno zadržavanje acetamiprida iznosilo je 84 %, a tiakloprida i imidakloprida 94 odnosno 93 %), što je u skladu s njegovom većom topljivošću u vodi.
- Male količine insekticida su desorbirane, što se može pripisati činjenici da se neonikotinoide lako razgrađuju u tlu.

2. Analiza ravnoteže sorpcije i desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima

- Za objašnjenje ravnotežnih procesa sorpcije i desorpcije korišten je **Freundlichov model**, koji je imao bolje rezultate u odnosu na druge modele.
- Prema **Gilesovoj klasifikaciji**, izoterme neonikotinoida imaju **L-oblik**, što ukazuje na to da je sorpcija učinkovitija pri nižim koncentracijama otopljene tvari i postaje slabija kako se smanjuje broj slobodnih sorpcijskih mjesta. Ovo sugerira da kooperativna sorpcija nije prisutna i da su molekule insekticida najvjerojatnije sorbirane u jednom sloju.
- Izoterme ne postižu plato, što znači da tlo nema ograničen kapacitet za sorpciju, što je karakteristično za **Freundlichovu izotermu**.
- **Tiakloprid** je imao najveće vrijednosti K_F^{sor} , što ukazuje na njegov najviši kapacitet sorpcije, vjerojatno zbog veće hidrofobnosti i manjeg volumena molekule.
- Vrijednosti koeficijenta nelinearnosti $1/n^{sor}$ varirale su ovisno o insekticidu i bile su <1.

- Vrijednosti K_F^{des} neonikotinoida bile su veće od vrijednosti K_F^{sor} , dok su vrijednosti $1/n^{des}$ bile manje od $1/n^{sor}$.
- Najveća nedesorbirana količina zabilježena za **tiakloprid** rezultat je jačih interakcija između insekticida i koloidne faze tla, gdje kemijsko vezivanje čini sorpciju stabilnijom nego kod drugih insekticida.
- Na temelju K_{OC} , **acetamiprid** i **imidakloprid** kategorizirani su kao **srednje pokretljivi**, što znači da se lakše ispiru kroz profil tla, čime povećavaju rizik od kontaminacije podzemnih voda. **Tiakloprid** je slabo pokretljiv u analiziranim tlima.
- Vrijednosti ΔG do 20 kJ/mol ukazuju na **fizisorpciju**, gdje se sorpcija neonikotinoida odvija fizičkim procesima koji uključuju slabe van der Waalsove sile, a raspodjela insekticida u organskoj tvari tla slična je procesu otapanja. Mala negativna vrijednost ΔG ukazuje na egzotermnu prirodu reakcija i spontane procese.
- **Sorpcijsko/desorpcijska histereza** bila je prisutna u svim analiziranim tlima, a bila je izraženija u tlima s višim udjelom organske tvari (huminskih kiselina).
- Opadajući trend histereze s porastom ravnotežnih koncentracija sugerira lakšu desorpciju pri višim koncentracijama insekticida. Histereza može biti rezultat ireverzibilnog „zarobljavanja“ molekula neonikotinoida u porama prirodne organske tvari.

3. Utjecaj karakteristika tla na procese sorpcije i desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima

- **Fizikalno-kemijske karakteristike tla** pokazale su razlike u sastavu i sorpcijsko/desorpcijskom kapacitetu za analizirane neonikotinoide.
- **pH, hidrolitička kiselost (HK), udio OC** i prisutnost **huminskih kiselina (OC(Fulv.kis.))** imali su dominantan utjecaj na kinetiku sorpcije/desorpcije neonikotinoida.
- **Prediktivni linearni model** dokazao je da je proces kinetike sorpcije bifazan i da je ukupna brzina regulirana prvom fazom reakcije, na koju najjači utjecaj ima **udio OC**, ali i prisutnost **huminskih kiselina**.
- **Proces kinetike desorpcije** također je bifazan, pri čemu podjednako prva i druga faza utječu na ukupnu brzinu reakcije. **Huminske kiseline** imaju dominantan učinak na proces desorpcije.
- Dokazano je da su **KIK, huminske kiseline** i omjer **H/C** najviše utjecali na ravnotežne procese sorpcije/desorpcije neonikotinoida.
- **Prediktivni linearni model** također je pokazao da sadržaj **huminskih kiselina**, njihova hidrofobnost ili hidrofilnost dominantno utječu na sorpciju i desorpciju neonikotinoida.

4. Mehanizam sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima

- Područje sorpcije sadrži ograničen broj visokoenergetskih sorpcijskih mjesta, a neonikotinoidi prvo zauzimaju ta mjesta pri niskim koncentracijama, što sugerira da pri niskim koncentracijama sorpcijski mehanizam dominira nad raspodjelom.
- **Acetamiprid**, zbog slabe hidrofobnosti i visoke topljivosti u vodi, slabo se sorbira u hidrofobnim spojevima staklaste faze tla, ali i stupa u reakciju s polarnim funkcionalnim skupinama gumaste faze. Ukupna sorpcija bit će slaba do umjerena zbog prisutnosti manje polarnih funkcionalnih skupina u molekuli.
- **Imidakloprid**, s visokom topljivošću u vodi i umjerenom polarizabilnošću, najjače se veže na gumastu fazu organske tvari tla (preko visokopolarne nitrogrupacije), ali se također djelomično sorbira u polarnim komponentama staklaste faze.
- **Tiakloprid**, zbog visoke hidrofobnosti i slabe topljivosti u vodi, ima najveću sklonost sorpcije na hidrofobnim dijelovima staklaste faze tla.
- **Aromatičnost** molekula potiče sorpciju, dok visoka koncentracija hidrofilnih karboksilnih skupina smanjuje sorpciju neonikotinoida.
- Korelacija između $\log K_{OC}$ i **alifatičnosti** sugerira da alifatske strukture s polarnim funkcionalnim skupinama stvaraju gumastu fazu organske tvari koja je pogodna za vezanje **acetamiprida**.
- Omjeri $1/n^{sor}$ rastu proporcionalno s povećanjem **H/C**, što ukazuje da s povećanjem alifatičnosti OC tla, proces sorpcije postaje distribucijski proces.
- Razlike u sorpcijskom/desorpcijskom ponašanju neonikotinoida povezuju se s **sp³ N** atomom, koji se nalazi unutar prstenaste strukture i blizu **S** ili **N** u tiaklopridu i imidaklopridu, što može izazvati protonaciju pri niskim pH vrijednostima (pH < 5).
- **Tiakloprid** ima **tiazolidinski dušik** s velikom aromatskom jedinicom, što doprinosi njegovoj niskoj topljivosti u vodi.
- Preko atoma N u piridinskom prstenu, neonikotinoidi mogu uspostaviti π - π ili p- π elektron donor-akceptor interakcije (EDA) s aromatskim dijelovima organske tvari. Heteroatomi N, S i Cl u molekulama neonikotinoida mogu djelovati kao akceptori vodikovih (H-) veza, stvarajući H-veze s funkcionalnim skupinama koje doniraju H u tlu.

Rezultati istraživanja sorpcije, desorpcije i transporta neonikotinoida u tlima pomažu u razjašnjenju mehanizama tih procesa na organskoj i anorganskoj tvari tla, što izravno utječe na zadržavanje i bioraspoloživost insekticida u sustavima tlo-voda, smanjujući rizik od kontaminacije voda.

Utvrđeno je da udio prirodne organske tvari (OC) u tlu ima ključnu ulogu u mehanizmima sorpcije neonikotinoida, uzrokujući veću nelinearnost sorpcije i utječući na trajanje procesa. Iako OC dominira u sorpciji insekticida, i kemijska struktura samih neonikotinoida također igra značajnu ulogu. Predložen je mehanizam prema kojem insekticidi sorbirani u staklastoj fazi OC ostaju slabije dostupni, dok su oni u gumastoj fazi bolje dostupni za desorpciju. Imidakloprid podjednako zauzima mjesta u obje faze, dok sorpcija tiakloprida na niskim i acetamiprida na visokim koncentracijama ovisi o hidrofilnim aromatskim strukturama koje ih "hvataju" u porama staklaste faze OC.

Razumijevanje ponašanja neonikotinoida u tlu omogućit će bolju kontrolu primjene pesticida i doprinosti održivom upravljanju poljoprivrednim praksama. Ovaj pristup osigurava kvalitetne, zdravstveno ispravne namirnice i vodu za piće, što je temelj za gospodarski razvoj i poboljšanje životnog standarda lokalnih zajednica. Nadalje, razvijena LC-MS/MS analitička metoda, kao jedna od najsuperiornijih analitičkih pristupa, bit će implementirana kao standardna metoda u analitičkim laboratorijima, čime će omogućiti učinkovito praćenje prisutnosti neonikotinoida u okolišu.

7. L I T E R A T U R A

- [1] Alexandratos, N.; Bruinsma, J.; Alexandratos, N.; Bruinsma, J. World Agriculture towards 2030/2050: The 2012 Revision. **2012**.
- [2] Bruinisma, J. The Resource Outlook to 2050: By How Much Do Land, Water and Crop Yields Need to Increase by 2050?, 2019. <https://openknowledge.fao.org/server/api/core/bitstreams/75d2f1fa-d409-4c69-b70f-f54d057441a1/content>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [3] Rosegrant, M. W.; Ringler, C.; Zhu, T. Water for Agriculture: Maintaining Food Security under Growing Scarcity. *Annu. Rev. Environ. Resour.* **2009**, 34 (1), 205–222.
- [4] FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. HOW TO FEED THE WORLD IN 2050, 2009.
- [5] OECD, 2000. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Proposal for Updating Guideline No 106: Adsorption/Desorption Using a Batch Equilibrium Method, Pp. 1e45. Paris, France.
- [6] How Pesticides Affect Soil Microbes, 2018. <https://www.gardenandgreenhouse.net/articles/nutrients/how-pesticides-affect-soil-microbes/>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [7] FAOSTAT. Pesticides Use. https://www.fao.org/faostat/en/#interactive_download. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [8] Jeschke, P.; Nauen, R. Neonicotinoids-from Zero to Hero in Insecticide Chemistry. *Pest Manag. Sci.* **2008**, 64 (11), 1084–1098.
- [9] Bass, C.; Denholm, I.; Wiliamson, M.; Nauen, R. The Global Status of Insect Resistance to Neonicotinoid Insecticides. *Pestic. Biochem. Physiol.* **2015**, 121, 78–78.
- [10] Simon-Delso, N.; Amaral-Rogers, V.; Belzunces, L. P. et al. Systemic Insecticides (Neonicotinoids and Fipronil): Trends, Uses, Mode of Action and Metabolites. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, 22 (1), 5–34.
- [11] Goulson, D. REVIEW: An Overview of the Environmental Risks Posed by Neonicotinoid Insecticides. *J. Appl. Ecol.* **2013**, 50 (4), 977–987.
- [12] Thompson, D. A.; Lehmler, H.-J.; Kolpin, D. W. et al. A Critical Review on the Potential Impacts of Neonicotinoid Insecticide Use: Current Knowledge of Environmental Fate, Toxicity, and Implications for Human Health. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2020**, 22 (6), 1315–1346.
- [13] Bažok, R.; Lemić, D. CONSEQUENCES OF THE PROHIBITION OF NEONICOTONIDES FOR AGRICULTURAL PRODUCTION IN THE REPUBLIC OF CROATIA. *Glas. Biljne Zašt.* **2018** 18 (4), 407–412.
- [14] Maienfisch, P.; Angst, M.; Brandl, F. et al. Chemistry and Biology of Thiamethoxam: A Second Generation Neonicotinoid. *Pest Manag. Sci.* **2001**, 57 (10), 906–913.
- [15] Casida, J. E. Neonicotinoids and Other Insect Nicotinic Receptor Competitive Modulators: Progress and Prospects. *Annu. Rev. Entomol.* **2018**, 63, 125–144.
- [16] Jeschke, P.; Nauen, R.; Schindler, M.; Elbert, A. Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids. *J. Agric. Food Chem.* **2011**, 59 (7), 2897–2908.
- [17] Tomizawa, M.; Casida, J. E. NEONICOTINOID INSECTICIDE TOXICOLOGY: Mechanisms of Selective Action. *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.* **2005**, 45 (1), 247–268.
- [18] Tomizawa, M.; Talley, T.; Maltby, D. et al. Mapping the Elusive Neonicotinoid Binding Site. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2007**, 104 (21), 9075–9080.
- [19] Matsuda, K.; Shimomura, M.; Kondo, Y. et al. Role of Loop D of the A7 Nicotinic Acetylcholine Receptor in Its Interaction with the Insecticide Imidacloprid and Related Neonicotinoids. *Br. J. Pharmacol.* **2000**, 130 (5), 981–986.
- [20] Li, Y.; Long, L.; Yan, H. et al. Comparison of Uptake, Translocation and Accumulation of Several Neonicotinoids in Komatsuna (Brassica Rapa Var. Perviridis) from Contaminated Soils. *Chemosphere* **2018**, 200, 603–611.
- [21] Iwasa, T.; Motoyama, N.; Ambrose, J. T.; Roe, R. M. Mechanism for the Differential Toxicity of Neonicotinoid Insecticides in the Honey Bee, *Apis Mellifera*. *Crop Prot.* **2004**, 23 (5), 371–378.
- [22] Broznić D, Milin Č. Imidacloprid - Olive Orchard “Guardian.” *Medicina* 2009; 45 (2): 119–126.
- [23] Radolinski, J.; Wu, J.; Xia, K.; Stewart, R. Transport of a Neonicotinoid Pesticide, Thiamethoxam, from Artificial Seed Coatings. *Sci. Total Environ.* **2018**, 618, 561–568.

- [24] Sanchez-Bayo, F. Systemic Insecticides and Their Environmental Repercussions. *Encycl. Anthr.* **2018**, 111–117.
- [25] Morrissey, C. A.; Mineau, P.; Devries, J. H. et al. Neonicotinoid Contamination of Global Surface Waters and Associated Risk to Aquatic Invertebrates: A Review. *Environ. Int.* **2015**, *74*, 291–303.
- [26] Bonmatin, J.-M.; Giorio, C.; Girolami, V. et al. Environmental Fate and Exposure; Neonicotinoids and Fipronil. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2015**, *22* (1), 35–67.
- [27] Food and Environment Research Agency. <https://www.fera.co.uk/> (accessed 2022-07-04). (pristupljeno 11.11.2024.).
- [28] Yamamuro, M.; Komuro, T.; Kamiya, H.; Kato, T.; Hasegawa, H.; Kameda, Y. Neonicotinoids Disrupt Aquatic Food Webs and Decrease Fishery Yields. *Science* **2019**, *366* (6465), 620–623.
- [29] Poliserpi, M. B.; Cristos, D. S.; Brodeur, J. C. Imidacloprid Seed Coating Poses a Risk of Acute Toxicity to Small Farmland Birds: A Weight-of-Evidence Analysis Using Data from the Grayish Baywing *Agelaioides Badius*. *Sci. Total Environ.* **2021**, *763*, 142957.
- [30] Hallmann, C. A.; Foppen, R. P. B.; van Turnhout, C. A. M.; de Kroon, H.; Jongejans, E. Declines in Insectivorous Birds Are Associated with High Neonicotinoid Concentrations. *Nature* **2014**, *511* (7509), 341–343.
- [31] Cimino, A. M.; Boyles, A. L.; Thayer, K. A.; Perry, M. J. Effects of Neonicotinoid Pesticide Exposure on Human Health: A Systematic Review. *Env. Health Perspect* **2017**, *125* (2), 155–162.
- [32] Yan, S.; Meng, Z.; Tian, S. et al. Neonicotinoid Insecticides Exposure Cause Amino Acid Metabolism Disorders, Lipid Accumulation and Oxidative Stress in ICR Mice. *Chemosphere* **2020**, *246*, 125661.
- [33] Kimura-Kuroda, J.; Komuta, Y.; Kuroda, Y.; Hayashi, M.; Kawano, H. Nicotine-Like Effects of the Neonicotinoid Insecticides Acetamiprid and Imidacloprid on Cerebellar Neurons from Neonatal Rats. *PLoS ONE* **2012**, *7* (2), e32432.
- [34] Xie, Z.; Lu, G.; Yu, Y. Early-Stage High-Concentration Thiachloprid Exposure Induced Persistent Behavioral Alterations in Zebrafish. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2022**, *19* (17).
- [35] Tsvetkov, N.; Robert, O. S.; Sood, K.; Patel, H. S. Chronic Exposure to Neonicotinoids Reduces Honey Bee Health near Corn Crops. *Science* **2017**, *356* (6345), 1395–1397.
- [36] Gonalos, C. M.; Farina, W. M. Impaired Associative Learning after Chronic Exposure to Pesticides in Young Adult Honey Bees. *J. Exp. Biol.* **2018**, *221* (7).
- [37] Friedli, A.; Williams, G. R.; Bruckner, S.; Neumann, P.; Straub, L. The Weakest Link: Haploid Honey Bees Are More Susceptible to Neonicotinoid Insecticides. *Chemosphere* **2020**, *242*, 125145.
- [38] Colin, T.; Meikle, W. G.; Wu, X.; Barron, A. B. Traces of a Neonicotinoid Induce Precocious Foraging and Reduce Foraging Performance in Honey Bees. *Environ. Sci. Technol.* **2019**, *53* (14).
- [39] Li, Z.; Yu, T.; Chen, Y.; Heerman, M. et al. Brain Transcriptome of Honey Bees (*Apis Mellifera*) Exhibiting Impaired Olfactory Learning Induced by a Sublethal Dose of Imidacloprid. *Pestic. Biochem. Physiol.* **2019**, *156*, 36–43.
- [40] Bonmatin, J.-M.; Mitchell, E. A. D.; Glauser, G. et al. Residues of Neonicotinoids in Soil, Water and People's Hair: A Case Study from Three Agricultural Regions of the Philippines. *Sci. Total Environ.* **2021**, *757*, 143822.
- [41] Carroquino, M. J.; Posada, M.; Landrigan, P. J. Environmental Toxicology: Children at Risk. *Environ. Toxicol.* **2019**, 239–291.
- [42] Chen, M.; McLean, J.; Lu, C. Quantitative Analysis of Neonicotinoid Insecticide Residues in Foods: Implication for Dietary Exposures. *Agric Food Chem* **2020**, *62* (26), 6082–6090.
- [43] European Food Safety Authority (EFSA); Carrasco Cabrera, L.; Di Piazza, G.; Dujardin, B.; Marchese, E.; Medina Pastor, P. The 2022 European Union Report on Pesticide Residues in Food. *EFSA J.* **2024**, *22* (4).
- [44] Broznić Dalibor; Marinić Jelena; Tota Marin; Čanadi Jurešić Gordana; Milin Čedomila. Kinetic Evaluation of Imidacloprid Degradation in Mice Organs Treated with Olive Oil Polyphenols Extract. *Croat. Chem. Acta* **2007**, *81* (1), 203–209.
- [45] Xu, L.; Xu, X.; Guo, L. et al. Potential Environmental Health Risk Analysis of Neonicotinoids and a Synergist. *Environ. Sci. Technol.* **2021**, *55* (11), 7541–7550.

- [46] Alrahman, S. H. A. Residue and Dissipation Kinetics of Thiamethoxam in a Vegetable-Field Ecosystem Using QuEChERS Methodology Combined with HPLC–DAD. *Food Chem.* **2014**, 159.
- [47] Jones, A.; Harrington, P.; Turnbull, G. Neonicotinoid Concentrations in Arable Soils after Seed Treatment Applications in Preceding Years. *Pest Manag Sci* **2014**, 70 (12), 1780–1784.
- [48] Pérez-Lucas, G.; Vela, N.; El Aatik, A.; Navarro, S. Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. In *Pesticides - Use and Misuse and Their Impact in the Environment*; Larramendy, M., Soloneski, S., Eds.; IntechOpen, 2019.
- [49] Wintermantel, D.; Odoux, J.-F.; Decourtye, A.; Henry, M.; Allier, F.; Bretagnolle, V. Neonicotinoid-Induced Mortality Risk for Bees Foraging on Oilseed Rape Nectar Persists despite EU Moratorium. *Sci. Total Environ.* **2020**, 704, 135400.
- [50] Zhang, C.; Yi, X.; Chen, C. et al. Contamination of Neonicotinoid Insecticides in Soil-Water-Sediment Systems of the Urban and Rural Areas in a Rapidly Developing Region: Guangzhou, South China. *Environ. Int.* **2020**, 139, 105719.
- [51] Mortl, M.; Vehovszky, A.; Klatyik, S.; Takacs, E.; Gyori, J.; Szekacs, A. Neonicotinoids: Spreading, Translocation and Aquatic Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2020**, 17 (6).
- [52] Leiva, J. A.; Kizza, P.; Morgan, K. T.; Kadyampakeni, D. M. Imidacloprid Transport and Sorption Nonequilibrium in Single and Multilayered Columns of Immokalee Fine Sand. **2017**.
- [53] Pietrzak, D.; Kania, J.; Kmiecik, E.; Malina, G.; Wątor, K. Fate of Selected Neonicotinoid Insecticides in Soil–Water Systems: Current State of the Art and Knowledge Gaps. *Chemosphere* **2020**, 255, 126981.
- [54] COMMISSION IMPLEMENTING DECISION (EU) 2018/840, 2018. <http://eur-lex.europa.eu/homepage.html>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [55] Commission Implementing Decision (EU) 2015/495, 2015. http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2015/495/oj. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [56] Pesticides in Rivers, Lakes and Groundwater in Europe (Indicator). *Eur. Environ. Agency* **2024**.
- [57] van der Sluijs, J.; Delso, N. S.; Goulson, D.; Maxim, L.; Bonmatin, J. M.; Belzunces, L. P. Neonicotinoids, Bee Disorders and the Sustainability of Pollinator Services. **2013**, 5 (3–4), 293–305.
- [58] Neonicotinoids: Risks to Bees Confirmed. *Eur. Food Saf. Auth.* **2018**.
- [59] Yan, S.; Meng, Z.; Tian, S. et al. Neonicotinoid Insecticides Exposure Cause Amino Acid Metabolism Disorders, Lipid Accumulation and Oxidative Stress in ICR Mice. *Chemosphere* **2019**, 246 (125661).
- [60] European Union, European Commission. REGULATION (EU) 2020/1643. May 11, 2020. <https://Eurlex.Europa.Eu/Search.Html?scope=EURLEX&text=2020%2F1643&lang=en&type=quick&qid=1649325227831>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [61] Goulson, D. Call to Restrict Neonicotinoids. *Science* **2018**, 360 (6392), 973.
- [62] Silva, V.; Mol, H. G. J.; Zomer, P. et al. Pesticide Residues in European Agricultural Soils – A Hidden Reality Unfolded. *Sci. Total Environ.* **2019**, 653, 1532–1545.
- [63] *Banned Pesticides Still Widely Used How EU Member States Abuse Emergency Authorisations*; Pesticide Action Network: Brussels, 2023. <https://www.pan-europe.info/press-releases/2023/01/banned-pesticides-still-widely-used-how-eu-member-states-abuse-emergency>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [64] *Pesticides: EFSA to Examine Emergency Use of Neonicotinoids*; EFSA, 2020. <https://www.efsa.europa.eu/en/news/pesticides-efsa-examine-emergency-use-neonicotinoids>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [65] Andres, P. *EU Court Puts End to Emergency Use of Bee-Toxic Pesticides*; 2023. <https://organicconsumers.org/eu-court-puts-end-to-emergency-use-of-bee-toxic-pesticides/>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [66] Klingelhöfer, D.; Braun, M.; Brüggmann, D.; Groneberg, D. A. Neonicotinoids: A Critical Assessment of the Global Research Landscape of the Most Extensively Used Insecticide. *Environ. Res.* **2022**, 213, 113727.
- [67] Wang, Y.; Cang, T.; Zhao, X. et al. Comparative Acute Toxicity of Twenty-Four Insecticides to Earthworm, *Eisenia Fetida*. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2012**, 79, 122–128.
- [68] Ge, J.; Xiao, Y.; Chai, Y. et al. Sub-Lethal Effects of Six Neonicotinoids on Avoidance Behavior and Reproduction of Earthworms (*Eisenia Fetida*). *Ecotoxicol. Env. Saf* **2018**, 162, 423–429.

- [69] Araujo, G. F.; Santo, D. G. E.; Junior, S. F. S.; Correia, F. V. Toxicological Approaches as Tool to Assess the Effects of a Mixture of Photocatalytic Degradation Products Originated from the Unregulated Neonicotinoid Acetamiprid Employing a Terrestrial Organism (*Eisenia Andrei*). *Sci. Total Environ.* **2024**, 906.
- [70] Zušćikova, L.; Bažany, D.; Greifova, H. et al. Screening of Toxic Effects of Neonicotinoid Insecticides with a Focus on Acetamiprid: A Review. *Toxicology* **2023**, 11 (7).
- [71] Annabi, E.; Salem, I. B.; Essefi, S. A. Acetamiprid, a Neonicotinoid Insecticide, Induced Cytotoxicity and Genotoxicity in PC12 Cells. *Toxicol Mech Methods* **2019**, 29 (8), 580–586.
- [72] Senyildiz, M.; Kilinc, A.; Ozden, S. Investigation of the Genotoxic and Cytotoxic Effects of Widely Used Neonicotinoid Insecticides in HepG2 and SH-SY5Y Cells. *Toxicol. Ind. Health* **2018**, 34 (6).
- [73] Gomez, S. D.; Bustos, P. S.; Sanchez, V. G.; Ortega, M. G.; Guinzu, N. Trophoblast Toxicity of the Neonicotinoid Insecticide Acetamiprid and an Acetamiprid-Based Formulation. *Toxicology* **2020**, 432.
- [74] Camlica, Y.; Bediz, S. C.; Comelekoglu, U.; Yilmaz, S. N. Toxic Effect of Acetamiprid on *Rana Ridibunda* Sciatic Nerve (Electrophysiological and Histopathological Potential). *Drug Chem Toxicol* **2018**, 42 (3), 264–269.
- [75] Tereyama, H.; Endo, H.; Tsukamoto, H. et al. Acetamiprid Accumulates in Different Amounts in Murine Brain Regions. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2013**, 10 (10).
- [76] Kong, D.; Zhang, J.; Hou, X. et al. Acetamiprid Inhibits Testosterone Synthesis by Affecting the Mitochondrial Function and Cytoplasmic Adenosine Triphosphate Production in Rat Leydig Cells. *Biol Reprod* **2017**, 96 (1), 254–265.
- [77] Marzouki, S.; Dhoub, I. B.; Benabdessalem, C. et al. Specific Immune Responses in Mice Following Subchronic Exposure to Acetamiprid. *Life Sci* **2017**, 188, 10–16.
- [78] Yamamuro, T.; Ohta, H.; Aoyama, M.; Watanabe, D. Simultaneous Determination of Neonicotinoid Insecticides in Human Serum and Urine Using Diatomaceous Earth-Assisted Extraction and Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. B* **2014**, 969, 85–94.
- [79] Ford, K. A.; Casida, J. E. Chloropyridinyl Neonicotinoid Insecticides: Diverse Molecular Substituents Contribute to Facile Metabolism in Mice. *Chem Res Toxicol* **2006**, 19 (7), 944–951.
- [80] Brunet, J. L.; Maresca, M.; Fantini, J.; Belzunces, L. Intestinal Absorption of the Acetamiprid Neonicotinoid by Caco-2 Cells: Transepithelial Transport, Cellular Uptake and Efflux. *J. Environ. Sci. Health B* **2008**, 43 (3), 261–270.
- [81] Marfo, J. T.; Fujioka, K.; Ikenaka, Y. et al. Relationship between Urinary N-Desmethyl-Acetamiprid and Typical Symptoms Including Neurological Findings: A Prevalence Case-Control Study. *PLOS ONE* **2015**, 10 (11).
- [82] Scientific Opinion on the Developmental Neurotoxicity Potential of Acetamiprid and Imidacloprid1 EFSA Panel on Plant Protection Products and Their Residues (PPR)2, 3 European Food Safety Authority (EFSA), Parma, Italy This Scientific Opinion, Published on 21 February 2014, Replaces the Earlier Version Published on 17 December 2013.
- [83] European Food Safety Authority (EFSA). Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Acetamiprid. *EFSA J.* **2016**, 14 (11).
- [84] European Commission, Directorate-General for Health and Food Safety. Commission Implementing Regulation (EU) 2018/113 https://eur-lex.europa.eu/eli/reg_impl/2018/113/oj. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [85] Lewis, K. A.; Tzilivakis, J.; Warner, D. J.; Green, A. An International Database for Pesticide Risk Assessments and Management. *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.* **2016**, 22 (4), 1050–1064.
- [86] Aguiar, J. M. R. B. V.; Nocelli, R. C. F.; Guirfa, M.; Nascimento, F. S. Neonicotinoid Effects on Tropical Bees: Imidacloprid Impairs Innate Appetitive Responsiveness, Learning and Memory in the Stingless Bee *Melipona Quadrifasciata*. *Sci Total Env.* **2023**, 877.
- [87] Gibbons, D.; Morrissey, C.; Mineau, P. A Review of the Direct and Indirect Effects of Neonicotinoids and Fipronil on Vertebrate Wildlife. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2014**, 22, 103–118.
- [88] Borsuah, J.; Snow, D. D.; Messer, T.; Mittelstet, A. R. Literature Review: Global Neonicotinoid Insecticide Occurrence in Aquatic Environments. *Water* **2012**, 12 (2).

- [89] Parkinson, R. H.; Gray, J. Neural Conduction, Visual Motion Detection, and Insect Flight Behaviour Are Disrupted by Low Doses of Imidacloprid and Its Metabolites. *Neurotoxicology* **72**, 107–113.
- [90] Neuen, R.; Schmuck, R. Toxicity and Nicotinic Acetylcholine Receptor Interaction of Imidacloprid and Its Metabolites in *Apis Mellifera* (Hymenoptera: Apidae). *Pest Manag Sci* **2001**, *57* (5), 577–586.
- [91] Mach, B. M.; Bondarenko, S.; Potter, D. A. Uptake and Dissipation of Neonicotinoid Residues in Nectar and Foliage of Systemically Treated Woody Landscape Plants. *Environ. Toxicol. Chem.* **2017**, *37* (3), 860–870.
- [92] Wang, Y.; Han, Y.; Xu, P.; Guo, B.; Li, W.; Wang, X. The Metabolism Distribution and Effect of Imidacloprid in Chinese Lizards (*Eremias Argus*) Following Oral Exposure. *Ecotoxicol. Env. Saf* **2018**, *156*, 476–483.
- [93] Ashauer, R.; Caravatti, I.; Hintermeister, A.; Escher, B. Bioaccumulation Kinetics of Organic Xenobiotic Pollutants in the Freshwater Invertebrate *Gammarus Pulex* Modeled with Prediction Intervals. *Environ. Toxicol. Chem.* **2010**, *29* (7), 1625–1636.
- [94] Proenca, P.; Teixeira, H.; Castanheira, F. et al. Two Fatal Intoxication Cases with Imidacloprid: LC/MS Analysis. *Forensic Sci. Int.* **2005**, *153* (1), 75–80.
- [95] Label Review Manual Chapter 7: Precautionary Statements, 2018. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2018-04/documents/chap-07-mar-2018.pdf>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [96] Soil Biodegradation and Leaf Transfer of Insecticide Imidacloprid Applied in Seed Dressing in Sugar Beet Crops. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **1994**, *53*, 344–350.
- [97] Krohn, J.; Hellpointer, E. Environmental Fate of Imidacloprid. *Bayer AG* **2003**, *55*, 1–26.
- [98] Roberts, T. R.; Hudson, D. H. Metabolic Pathways of Agrochemicals—Part 2: Insecticides and Fungicides. *Sci. Res.* 235–242.
- [99] Fusetto, R.; Denecke, S.; Perry, T.; O Hair, R. A. J.; Batterham, P. Partitioning the Roles of CYP6G1 and Gut Microbes in the Metabolism of the Insecticide Imidacloprid in *Drosophila Melanogaster*. *Sci. Rep.* **2017**, *7*.
- [100] Broznić Dalibor. Sorpcija-Desorpcija Imidakloprida i 6-Kloronikotinske Kiseline Na Tlima Priobalja Republike Hrvatske. doctoral thesis, Faculty of Chemical Engineering and Technology, Zagreb, 2010. <https://www.croris.hr/crosbi/publikacija/resolve/irb/441513>.
- [101] Kramble, S. T.; Saran, R. K. Effect of Concentration on the Adsorption of Three Termiticides in Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2005**, *75*, 1077–1085.
- [102] McCall, P. J.; Laskowski, D. A.; Swann, R. L.; Dishbuger, H. J. Test Protocols for Environmental Fate and Movement of Toxicants. **1980**, 89–109.
- [103] Gasparic, H. V.; Grubelic, M.; Uzelac, V. D. et al. Neonicotinoid Residues in Sugar Beet Plants and Soil under Different Agro-Climatic Conditions. *Agriculture* **2020**, *10* (10).
- [104] Vrste Biocidnih Proizvoda. <https://zdravlje.gov.hr/djelokrug-1297/javnozdravstvena-zastita/kemikalije-i-biocidni-pripravci-1357/biocidni-pripravci-1786/vrste-biocidnih-prozvoda-1876/1876>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [105] Provedbena Odluka Komisije (EU) 2023/460 Od 2. Ožujka 2023. o Odgodi Isteka Odobrenja Imidakloprida Za Uporabu u Biocidnim Proizvodima Vrste 18 u Skladu s Uredbom (EU) Br. 528/2012 Europskog Parlamenta i Vijeća, 2023. <https://www.notarius.hr/EU-zakonodavstvo/EU721S3C32023D0460>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [106] De Lima E Silva, C.; Brennan, N.; Brouwer, J. M.; Commandeur, D.; Verweij, R. A.; Van Gestel, C. A. M. Comparative Toxicity of Imidacloprid and Thiacloprid to Different Species of Soil Invertebrates. *Ecotoxicology* **2017**, *26* (4), 555–564.
- [107] Verebova, V.; Želonkova, K.; Holečková, B.; Staničova, J. The Effect of Neonicotinoid Insecticide Thiacloprid on the Structure and Stability of DNA. *Physiol Res* **2019**, *68*, S459–S466.
- [108] Flach, H.; Geib, K.; Lohse, K. A. et al. The Neonicotinoid Thiacloprid Leads to Multiple Defects during Early Embryogenesis of the South African Clawed Frog (*Xenopus laevis*). *Food Chem Toxicol* **176**.
- [109] Zou, Y.; Zhang, L.; Yue, M. et al. Reproductive Effects of Pubertal Exposure to Neonicotinoid Thiacloprid in Immature Male Mice. *Toxicol Appl Pharmacol* **2023**, *474*.

- [110] Brandt, A.; Gorenflo, A.; Siede, R.; Meixner, M.; Buchler, R. The Neonicotinoids Thiacloprid, Imidacloprid, and Clothianidin Affect the Immunocompetence of Honey Bees (*Apis Mellifera* L.). *J. Insect Physiol.* **2016**, *86*, 40–47.
- [111] Tison, L.; Holtz, S.; Adeoye, A. et al. Effects of Sublethal Doses of Thiacloprid and Its Formulation Calypso® on the Learning and Memory Performance of Honey Bees. *J. Exp. Biol.* **2017**, *220* (20), 3695–3705.
- [112] Elis, C.; Park, K. J.; Whitehorn, P.; David, A.; Goulson, D. The Neonicotinoid Insecticide Thiacloprid Impacts upon Bumblebee Colony Development under Field Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **2017**, *51* (3).
- [113] Vinod, K. V.; Srikant, S.; Thiruvikramaprakash, G.; Dutta, K. T. A Fatal Case of Thiacloprid Poisoning. *Am J Emerg Med* **2014**, *33* (2), 310.e5–310.e6.
- [114] Kocaman, A. Y.; Rencuzogullari, E.; Topaktas, M. In Vitro Investigation of the Genotoxic and Cytotoxic Effects of Thiacloprid in Cultured Human Peripheral Blood Lymphocytes. *Env. Toxicol* **2012**, *29* (6), 631–641.
- [115] Pesticide Fact Sheet Name of Chemical: Thiacloprid, 2003. https://www3.epa.gov/pesticides/chem_search/reg_actions/registration/fs_PC-014019_26-Sep-03.pdf. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [116] Strategija EU-a Za Tlo Do 2030. Ostvarivanje Koristi Od Zdravog Tla Za Ljude, Hranu, Prirodu i Klimu, 2021.
- [117] The European Environment: State and Outlook 2020., 2020. <https://www.eea.europa.eu/soer/2020>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [118] Balasubramanian, A. *Chemical Properties of Soils*; Technical Report 7; University of Mysore, 2017.
- [119] Ren, X.; Zeng, G.; Tang, L. et al. Sorption, Transport and Biodegradation - An Insight into Bioavailability of Persistent Organic Pollutants in Soil. *Sci Total Env.* **2018**, *610–311*, 1154–1163.
- [120] Calvet, R. Adsorption of Organic Chemicals in Soils. *Environ. Health Perspect.* **1989**, *83*, 145–177.
- [121] Li, Z.; Fitzgerald, N. M.; Albert, Z.; Schnabi, A. Contrasting Mechanisms of Metoprolol Uptake on Kaolinite and Talc. *Chem. Eng. J.* **2015**, *272*, 48–57.
- [122] Lehmann, J.; Kleber, M. The Contentious Nature of Soil Organic Matter. *Nature* **2015**, 528.
- [123] Aboul-Kassim, T. A. T.; Simoneit, B. R. T. Interaction Mechanisms Between Organic Pollutants and Solid Phase Systems. In *Pollutant-Solid Phase Interactions Mechanisms, Chemistry and Modeling*; Aboul-Kassim, T. A. T., Simoneit, B. R. T., Eds.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 2001; Vol. 5E, pp 107–167.
- [124] Huang, W.; Peng, P.; Yu, Z.; Fu, J. Effects of Organic Matter Heterogeneity on Sorption and Desorption of Organic Contaminants by Soils and Sediments. *Appl. Geochem.* **2003**, *18* (7), 955–972.
- [125] Schwarzenbach, R. P.; Westal, J. Sorption of Hydrophobic Trace Organic Compounds in Groundwater Systems. *Water Sci. Technol.* **1985**, *17* (9), 39–55.
- [126] Gunasekara, A. S.; Xing, B. Sorption and Desorption of Naphthalene by Soil Organic Matter: Importance of Aromatic and Aliphatic Components. *J. Environ. Qual.* **2003**, *32* (1), 240–246.
- [127] Feng, X.; Simpson, A. J.; Simpson, M. J. Chemical and Mineralogical Controls on Humic Acid Sorption to Clay Mineral Surfaces. *Org. Geochem.* **2005**, *36* (11), 1553–1566.
- [128] Feng, X.; Simpson, A. J.; Simpson, M. J. Investigating the Role of Mineral-Bound Humic Acid in Phenanthrene Sorption. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, *40* (10), 3260–3266.
- [129] Brown, R. B. Soil Texture, 1990. <https://ufdc.ufl.edu/IR00003107/00001/pdf>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [130] Kleinedam, S.; Rügner, H.; Grathwohl, P. Impact of Grain Scale Heterogeneity on Slow Sorption Kinetics. *Environ. Toxicol. Chem.* **1999**, *18* (8), 1673–1678.
- [131] Cornelissen, G.; Gustafsson, O.; Bucheli, T. D.; Jonker, M. T. O.; Koelmans, A. A.; Noort, P. C. M. Extensive Sorption of Organic Compounds to Black Carbon, Coal, and Kerogen in Sediments and Soils: Mechanisms and Consequences for Distribution, Bioaccumulation, and Biodegradation. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39* (18), 6881–6895.
- [132] Semple, K. T.; Riding, M. J.; McAllister, L.; Bending, G. D. Impact of Black Carbon on the Bioaccessibility of Organic Contaminants in Soil. *J Hazard Mater* **2013**, *261*, 808–816.

- [133] Cuypers, C.; Grotenhuis, T.; Nierop, K. G. J.; Franco, E. M.; Jager, A.; Rulkens, W. Amorphous and Condensed Organic Matter Domains: The Effect of Persulfate Oxidation on the Composition of Soil/Sediment Organic Matter. *Chemosphere* **2002**, *48* (9), 919–931.
- [134] Legaly, G. Pesticide–Clay Interactions and Formulations. *Appl. Clay Sci.* **2001**, *18* (5), 205–209.
- [135] Strong, D. T.; Sale, P. W. G.; Helyar, K. R. The Influence of the Soil Matrix on Nitrogen Mineralisation and Nitrification. IV. Texture. *Aust. J. Soil Res.* **1998**, *37* (2), 329–344.
- [136] Lambert, J. F. Organic Pollutant Adsorption on Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*; 2018; Vol. 9, pp 195–253.
- [137] Aseperi, A. K.; Busquets, R.; Hooda, P. S.; Cheung, P. C. W.; Barker, J. Behaviour of Neonicotinoids in Contrasting Soils. *J. Environ. Manage.* **2020**, *276*, 111329.
- [138] Totsche, K. U.; Amelung, W.; Gerzabek, M. H.; Knabner, I. K. Microaggregates in Soils. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2018**, *181* (1), 104–136.
- [139] Watts, C. W.; Whalley, W. R.; Brookes, P. C.; Devonshire, B. J.; Whitmore, A. P. Biological and Technical Processes That Mediate Micro-Aggregation of Clays. *Soil Sci.* **2005**, *170* (8), 573–583.
- [140] Six, J.; Bossuyt, H.; Degryze, S.; Denef, K. A History of Research on the Link between (Micro)Aggregates, Soil Biota, and Soil Organic Matter Dynamics. *Soil Tillage Res.* **2004**, *79* (1), 7–31.
- [141] Kleber, M.; Sollins, P.; Sutton, R. A Conceptual Model of Organo-Mineral Interactions in Soils: Self-Assembly of Organic Molecular Fragments into Zonal Structures on Mineral Surfaces. *Biogeochemistry* **2006**, *85*, 9–24.
- [142] Liu, X.; Eusterhues, K.; Thieme, J. et al. STXM and NanoSIMS Investigations on EPS Fractions before and after Adsorption to Goethite. *Env. Sci Technol* **2013**, *47* (7), 3158–3166.
- [143] Soil Survey Manual Agriculture Handbook No. 18, 2017. <https://www.nrcs.usda.gov/sites/default/files/2022-09/The-Soil-Survey-Manual.pdf>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [144] Oades, J. M. Soil Organic Matter and Structural Stability: Mechanisms and Implications for Management. *Plant Soil* **1984**, *76*, 319–337.
- [145] Totsche, K. U.; Rennert, T.; Gerzabek, M. H. et al. Biogeochemical Interfaces in Soil: The Interdisciplinary Challenge for Soil Science. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **173** (1), 88–99.
- [146] Six, J.; Elliot, E. T.; Paustian, K. Soil Macroaggregate Turnover and Microaggregate Formation: A Mechanism for C Sequestration under No-Tillage Agriculture. *Soil Biol. Biochem.* **2000**, *32* (14), 2099–2103.
- [147] Leinweber, P.; Schulten, H.-R. Advances in Analytical Pyrolysis of Soil Organic Matter. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **1998**, *49*, 359–383.
- [148] Hochman, D.; Dor, M.; Mishaël, Y. Diverse Effects of Wetting and Drying Cycles on Soil Aggregation: Implications on Pesticide Leaching. *Chemosphere* **2021**, 263.
- [149] Bouseba, B.; Zertal, A.; Bequet, J. et al. Evidence for 2,4-D Mineralisation in Mediterranean Soils: Impact of Moisture Content and Temperature. *Pest Manag Sci* **2009**, *65*, 1021–1029.
- [150] Bot, A.; Benites, J. The Importance of Soil Organic Matter. *Food Agric. Organ. U. N.*
- [151] Skene, T.; Skjemstad, J.; Oades, J.; Clarke, P. The Influence of Inorganic Matrices on the Decomposition of Straw. *Aust. J. Soil Res.* **1996**, *34* (3), 416–426.
- [152] Kravchenko, A. N.; Guber, A. K. Soil Pores and Their Contributions to Soil Carbon Processes. *Geoderma* **2017**, *287*, 31–39.
- [153] Cox, L.; Walker, A. Studies of Time-Dependent Sorption of Linuron and Isoproturon in Soils. *Chemosphere* **1999**, *38* (12), 2707–2718.
- [154] Unger, D. R.; Lam, T. T.; Schaefer, C. E.; Kosson, D. Predicting the Effect of Moisture on Vapor-Phase Sorption of Volatile Organic Compounds to Soils. *Environ. Sci. Technol.* **30** (4), 1081–1091.
- [155] Vukadinović, V.; Vukadinović, V. Tlo, Gnojidba i Prinosa Što Uspješan Poljoprivrednik Mora Znati o Tlu, Usjevima, Gnojidbi i Tvorbi Prinosa. **2016**.
- [156] Oberholzer, H. R.; Leifeld, J.; Mayer, J. Changes in Soil Carbon and Crop Yield over 60 Years in the Zurich Organic Fertilization Experiment, Following Land-Use Change from Grassland to Cropland. *J. Plant Nutr. Soil Sci.* **2014**, *177* (5), 696–704.

- [157] Johnston, A. E.; Poulton, P. R.; Coleman, K. Soil Organic Matter: Its Importance in Sustainable Agriculture and Carbon Dioxide Fluxes. *Adv. Agron.* **2009**, *101*, 1–57.
- [158] M. Spohn; Braun, S.; Sierra, C. A. Continuous Decrease in Soil Organic Matter despite Increased Plant Productivity in an 80-Years-Old Phosphorus-Addition Experiment. *Commun Earth Env.* **2023**, *251* (4).
- [159] Ahmad, R.; Kookana, R. S.; Alston, A. M.; Skjemstad, J. O. The Nature of Soil Organic Matter Affects Sorption of Pesticides. 1. Relationships with Carbon Chemistry as Determined by ¹³C CPMAS NMR Spectroscopy. *Env. Sci Technol* **2001**, *35* (5), 878–884.
- [160] Gauthier, T. D.; Seitz, W. R.; Grant, C. L. Effects of Structural and Compositional Variations of Dissolved Humic Materials on Pyrene Koc Values. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, *21* (3), 243–248.
- [161] Kile, D. E.; Wershaw, R. L.; Chiou, C. T. Correlation of Soil and Sediment Organic Matter Polarity to Aqueous Sorption of Nonionic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, *33* (12), 2053–2056.
- [162] Zavarzina, A. G.; Danchenko, N.; Artemyeva, Z.; Demin, V. V.; Kogut, B. Humic Substances: Hypotheses and Reality (a Review). *Eurasian Soil Sci.* **2021**, *54* (12), 1826–1854.
- [163] Benoit, P.; Madrigal, I.; Preston, C. M.; Chenu, C.; Barriuso, E. Sorption and Desorption of Non-Ionic Herbicides onto Particulate Organic Matter from Surface Soils under Different Land Uses. *Eur. J. Soil Sci.* **2008**, *59* (2), 178–189.
- [164] King, R. M. A.; Grathwohl, P.; Ball, W. P. New Modeling Paradigms for the Sorption of Hydrophobic Organic Chemicals to Heterogeneous Carbonaceous Matter in Soils, Sediments, and Rocks. *Adv. Water Resour.* **2002**, *25* (8–12), 985–1016.
- [165] Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*, 2nd ed.; John Wiley & Sons, 1994, 1994.
- [166] Piccolo, A. The Supramolecular Structure of Humic Substances: A Novel Understanding of Humus Chemistry and Implications in Soil Science. In *Advances in Agronomy*; Elsevier, 2002; Vol. 75, pp 57–134.
- [167] Duan, J.; Gregory, J. Coagulation by Hydrolysing Metal Salts. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100–102*, 475–502.
- [168] Scheffer, F.; Schachtschabel, P. Lehrbuch Der Bodenkunde. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1971**, *35* (4), 448.
- [169] Schulten, H. R.; Schnitzer, M. Three Dimensional Models for Humic Acids and Soil Organic Matter. *Naturwissenschaften* **1995**, *85* (11), 487–498.
- [170] de Melo, B. A. G.; Motta, F. L.; Santana, M. H. A. Humic Acids: Structural Properties and Multiple Functionalities for Novel Technological Developments. *Mater. Sci. Eng. C* **2016**, *62*, 967–974.
- [171] *Earth green*. <https://www.earthgreen.com/>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [172] Nardi, S.; Schiavon, M.; Francioso, O. Chemical Structure and Biological Activity of Humic Substances Define Their Role as Plant Growth Promoters. *Molecules* **2021**, *26* (8), 2256.
- [173] Piccolo, A.; Nardi, S.; Concheri, G. Micelle-like Conformation of Humic Substances as Revealed by Size Exclusion Chromatography. *Chemosphere* **1996**, *33* (4), 595–602.
- [174] Wershaw, R. L. A New Model for Humic Materials and Their Interactions with Hydrophobic Organic Chemicals in Soil-Water or Sediment-Water Systems. *J. Contam. Hydrol.* **1986**, *1* (1–2), 29–45.
- [175] Stevenson, F. J. *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*; 2nd Edition; Wiley, 1994.
- [176] Scott, D. T.; McKnight, D. M.; Blunt-Harris, E. L.; Kolesar, S. E.; Lovely, D. R. Quinone Moieties Act as Electron Acceptors in the Reduction of Humic Substances by Humics-Reducing Microorganisms. *Env. Sci Technol* *32* (19), 2984–2989.
- [177] Aeschbacher, M.; Graf, C.; Schwarzenbach, R. P.; Sander, M. Antioxidant Properties of Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **2012**, *46* (9), 4916–4925.
- [178] Klocking, R.; Felber, Y.; Guhr, M.; Meyer, G.; Schubert, R.; Schoenherr, J. I. Development of an Innovative Peat Lipstick Based on the UV-B Protective Effect of Humic Substances. In *Peatlands in balance. 14th International Peat Congress, Stockholm, Sweden, 3-8 June 2012.*; International Peat Society: Stockholm, Sweden, 2015.
- [179] Efimova, I. V.; Khilko, S. L.; Smirnova, O. V. Antioxidant Activity of Humic Acids in Radical-Chain Oxidation Processes. *Russ. J. Appl. Chem.* **2012**, *85* (9), 1351–1354.

- [180] Ferrara, G.; Loffredo, E.; Senesi, N.; Marcos, R. Humic Acids Reduce the Genotoxicity of Mitomycin C in the Human Lymphoblastoid Cell Line TK6. *Mutat Res* **2006**, *603* (1), 27–32.
- [181] Hassett, D. J.; Bisesi, M. S.; Hartnestein, R. Bactericidal Action of Humic Acids. *Soil Biol. Biochem.* **1986**, *19* (1), 111–113.
- [182] Fu J.; Ji, M.; Wang, Z.; Jin, L.; An, D. A New Submerged Membrane Photocatalysis Reactor (SMPR) for Fulvic Acid Removal Using a Nano-Structured Photocatalyst. *J Hazard Mater* **2006**, *131* (1–3), 238–242.
- [183] Kochany, E. L. Effect of Climate Change on Humic Substances and Associated Impacts on the Quality of Surface Water and Groundwater: A Review. *Sci Total Env.* **2018**, *640–641*, 1548–1565.
- [184] Rice, J. A. HUMIN. *Soil Sci.* **2001**, *166* (11), 848–857. <http://dx.doi.org/10.1097/00010694-200111000-00009>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [185] Hayes, M. H. H. B.; Mylotte, R.; Swift, R. S. Humin: Its Composition and Importance in Soil Organic Matter. *Adv. Agron.* **2017**, *143*, 47–138.
- [186] Zhang, C. Humin as an Electron Mediator for Microbial Reductive Dehalogenation. *Env. Sci Technol* **2012**, *46* (12), 6575–6583.
- [187] Hedges, J. I.; Keil, R. G. Sedimentary Organic Matter Preservation: An Assessment and Speculative Synthesis. *Mar. Chem.* *49* (2–3), 81–115.
- [188] Hayes, M. H. H. B.; Swift, R. S. The Chemistry of Soil Organic Colloids. **1978**.
- [189] Hayes, M. H. B.; Swift, R. S.; Byrne, C. M.; Simpson, A. J. The Isolation and Characterization of Humic Substances and Humin from Grey Brown Podzolic and Gley Grassland Soils. In *Proceedings of the 19th World Congress of Soil Science: Soil solutions for a changing world, Brisbane, Australia, 1-6 August 2010*; International Union of Soil Sciences (IUSS), c/o Institut für Bodenforschung, Universität für Bodenkultur: Wien, 2011.
- [190] Pham, D. M.; Katayama, A. Humin as an External Electron Mediator for Microbial Pentachlorophenol Dechlorination: Exploration of Redox Active Structures Influenced by Isolation Methods. *Int J Env. Res Public Health* **2018**, *15* (12).
- [191] Lehmann, J.; Kleber, M. The Contentious Nature of Soil Organic Matter. *Nature* **2015**, *528*, 60–68.
- [192] Schnitzer, M.; Kodama, H.; Ripmeester, J. A. Determination of the Aromaticity of Humic Substances by X-Ray Diffraction Analysis. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1991**, *55* (3), 745–750.
- [193] Bolan, N.; Curtin, D.; Adriano, D., C. Soil Acidification and Liming Interactions with Nutrient and Heavy Metal Transformation and Bioavailability. *Adv. Agronomy* **2003**, *78*, 215–272.
- [194] Škorić, A. Pedologija (Svojstva i Geneza Tla), 1982.
- [195] Špoljar, A. Tloznanstvo i Popravak Tla, I Dio, 2007. https://www.vguk.hr/upload/E_skripte/Tloznanstvo_i_popravak_tla_I_dio.pdf. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [196] Binkley, D.; Vitousek, P. Soil Nutrient Availability. In *Plant Physiological Ecology: Field methods and instrumentation*; Pearcy, R. W., Ehleringer, J. R., Mooney, H. A., Rundel, P. W., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 1989; pp 75–96.
- [197] Burgess, L.; Brevik, E. The Earth: Its Soil, Water and Atmosphere. In *Introduction to Environmental Health Science*; Kendall Hunt Publishing Company, 2014; pp 63–111.
- [198] Solly, E. F.; Weber, V.; Zimmermann, S.; Walther, L.; Hagedorn, F.; Schmidt, M. W. I. A Critical Evaluation of the Relationship Between the Effective Cation Exchange Capacity and Soil Organic Carbon Content in Swiss Forest Soils. *Front Glob Change* **2020**, *3*.
- [199] Wang, Q.; Li, Y.; Klassen, W. Determination of Cation Exchange Capacity on Low to Highly Calcareous Soils. *Soil Sci. Plant Anal.* *36*, 1479–1498.
- [200] Oorts, K.; Merckx, R.; Vanlauwe, B.; Sanginga, N.; Diels, J. Dynamics of Charge Bearing Soil Organic Matter Fractions in Highly Weathered Soils.; Soil and Fertilizer Society of Thailand: Bangkok, Thailand, 2002.
- [201] Tomašić, M.; Zgorelec, Ž.; Jurišić, A.; Kisić, I. CATION EXCHANGE CAPACITY OF DOMINANT SOIL TYPES IN THE REPUBLIC OF CROATIA. *J. Cent. Eur. Agric.* **2013**, *14* (3), 937–951.
- [202] Hayo, M. G. Assessing the Impact of Pesticides on the Environment. *Agric. Ecosyst. Environ.* **1996**, *60* (2–3), 81–96.

- [203] Anjos, C. S.; Lima, R. N.; Porto, A. L. M. An Overview of Neonicotinoids: Biotransformation and Biodegradation by Microbiological Processes. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2021**, 28 (2), 37082–37109.
- [204] Loehr, R. C.; Webster, M. T. Performance of Long-Term, Field-Scale Bioremediation Processes. *J. Hazard. Mater.* **1996**, 50 (2–3), 105–128.
- [205] Odukkathil, G.; Vasudevan, N. Toxicity and Bioremediation of Pesticides in Agricultural Soil. *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* **2013**, 12, 421–444.
- [206] Alexander, M. Aging, Bioavailability, and Overestimation of Risk from Environmental Pollutants. *Env. Sci. Technol.* **2000**, 34 (20), 4259–4265.
- [207] Doering, J.; Maus, C.; Schoening, R. *Residues of Imidacloprid WG 5 in Blossom and Samples of Cornus Mas after Soil Treatment in the Field.*; G201801, 2004.; Bayer. [https://scholar.google.com/scholar?cluster=12089390895412637666&hl=hr&as_sdt=2005&sciodt=0,5.\(pristupljeno 11.11.2024.\)](https://scholar.google.com/scholar?cluster=12089390895412637666&hl=hr&as_sdt=2005&sciodt=0,5.(pristupljeno 11.11.2024.)).
- [208] Gevao, B.; Semple, K. T.; Jones, K. C. Bound Pesticide Residues in Soils: A Review. *Environ. Pollut.* **2000**, 108 (1), 3–14.
- [209] Khan, S. U. Bound Pesticide Residues in Soil and Plants. In *Residue Reviews*; Gunther, F. A., Gunther, J. D., Eds.; Springer New York: New York, NY, 1982; pp 1–25.
- [210] Roberts, T. R. Non-Extractable Pesticide Residues in Soils and Plants. *Pure Appl. Chem.* **2009**, 56 (7), 945–956.
- [211] Ons, L.; Bylemans, D.; Thevissen, K.; Cammue, B. P. A. Combining Biocontrol Agents with Chemical Fungicides for Integrated Plant Fungal Disease Control. *Microorganisms* **2020**, 8 (12).
- [212] Ye, S.; Zeng, G.; Wu, H. et al. Co-Occurrence and Interactions of Pollutants, and Their Impacts on Soil Remediation. *Env. Sci. Technol.* **2017**, 47 (16), 1528–1553.
- [213] Singh, N.; Sethunathan, N.; Megharaj, M.; Naidu, R. Chapter 5 Bioavailability of Sorbed Pesticides to Bacteria: An Overview. *Dev. Soil Sci.* **2008**, 32, 73–82.
- [214] Khan, S. U. Chapter 4 The Interaction of Organic Matter with Pesticides. *Dev. Soil Sci.* **8**, 137–171.
- [215] Zhang, P.; Ren, C.; Sun, H.; Min, L. Sorption, Desorption and Degradation of Neonicotinoids in Four Agricultural Soils and Their Effects on Soil Microorganisms. *Sci. Total Environ.* **2018**, 615, 59–69.
- [216] McBain, J. W. XCIX. The Mechanism of the Adsorption (“Sorption”) of Hydrogen by Carbon. *Lond. Edinb. Dublin Philos. Mag. J. Sci.* **2009**, 18 (108), 916–935.
- [217] Pignatello, J. J. The Measurement and Interpretation of Sorption and Desorption Rates for Organic Compounds in Soil Media. In *Advances in Agronomy*; Elsevier, 1999; Vol. 69, pp 1–73.
- [218] Aharoni, C.; Sparks, D. L. Kinetics of Soil Chemical Reactions—A Theoretical Treatment. In *Rates of Soil Chemical Processes*; SSSA Special Publications; 1991; Vol. 27.
- [219] Worch, E. *Adsorption Technology in Water Treatment: Fundamentals, Processes, and Modeling*; Walter de Gruyter, GmbH & Co. KG, Berlin: Germany, 2012.
- [220] Sen Gupta, S.; Bhattacharyya, K. G. Kinetics of Adsorption of Metal Ions on Inorganic Materials: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2011**, 162 (1–2), 39–58.
- [221] Mamy, L.; Barriuso, E. Desorption and Time-Dependent Sorption of Herbicides in Soils. *Eur. J. Soil Sci.* **2007**, 58 (1), 174–187.
- [222] Manes, M.; Hofer, L. J. Application of the Polanyi Adsorption Potential Theory to Adsorption from Solution on Activated Carbon. *J. Phys. Chem.* **1969**, 73 (3), 584–590.
- [223] Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. *Environmental Organic Chemistry*, 2nd ed.; 2005.
- [224] Kumar, K. V.; Gadipelli, S.; Wood, B. et al. Characterization of the Adsorption Site Energies and Heterogeneous Surfaces of Porous Materials. *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7 (17), 10104–10137.
- [225] Liu, P.; Kendelewicz, T.; Brown, G. E.; Nelson, E. J.; Chambers, S. A. Reaction of Water Vapor with α -Al₂O₃(0001) and α -Fe₂O₃(0001) Surfaces: Synchrotron X-Ray Photoemission Studies and Thermodynamic Calculations. *Surf. Sci.* **1998**, 417 (1), 53–65.
- [226] Johnston, C. T.; Tombacz, E. Surface Chemistry of Soil Minerals. In *Soil Mineralogy with Environmental Applications*; 7; 2002; pp 37–67.

- [227] Ehlers, G. A. C.; Loibner, A. P. Linking Organic Pollutant (Bio)Availability with Geosorbent Properties and Biomimetic Methodology: A Review of Geosorbent Characterisation and (Bio)Availability Prediction. *Env. Pollut* **2006**, *141* (3), 494–512. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2005.08.063>.
- [228] Cuypers, C.; Grotenhuis, T.; Nierop, K. G. J.; Franco, E. M.; Jager, A.; Rulkens, W. Amorphous and Condensed Organic Matter Domains: The Effect of Persulfate Oxidation on the Composition of Soil/Sediment Organic Matter. *Chemosphere* **2002**, *48* (9), 919–931.
- [229] Karickhoff, S. W. Organic Pollutant Sorption in Aquatic Systems. *J. Hydraul. Eng.* **1984**, *110* (6), 707–735.
- [230] Laird, D. A.; Yen, P. Y.; Koskinen, W. C.; Steinheimer, T. R.; Dowdy, R. H. Sorption of Atrazine on Soil Clay Components. *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28* (6), 1054–1061.
- [231] Karickhoff, S.; Brown, D.; Scott, T. Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments. *Water Res.* **1979**, *13* (3), 241–248.
- [232] Atkins, P.; Paula, J. *ATKINS' PHYSICAL CHEMISTRY*, Eighth Edition.; Oxford University Press: Great Britain, 2006.
- [233] Senesi, N. Binding Mechanisms of Pesticides to Soil Humic Substances. *Sci. Total Environ.* **1992**, *123–124*, 63–76.
- [234] Schuster, P.; Zundel, G.; Sandorfy, C. *The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments*; North-Holland Pub. Co.; Distributor, American Elsevier Pub. Co., Amsterdam, New York, 1976, 1976.
- [235] Kah, M.; Walch, H.; Hofmann, T. Environmental Fate of Nanopesticides: Durability, Sorption and Photodegradation of Nanoformulated Clothianidin. *Environ. Sci. Nano* **2018**, *5* (4), 882–889.
- [236] Berhane, T. M.; Krekeler, M. P. S.; Levy, J.; Danielson, N. D. Adsorption of Bisphenol A and Ciprofloxacin by Palygorskite-Montmorillonite: Effect of Granule Size, Solution Chemistry and Temperature. *Applied Clay Sci.* **2016**, *132–133*, 518–527.
- [237] Bender, C. J. Theoretical Models of Charge-Transfer Complexes. *Chem. Soc. Rev.* **1986**, *15*, 475–502.
- [238] Herath, G. A. D. H.; Poh, L. S.; Jern, W. Statistical Optimization of Glyphosate Adsorption by Biochar and Activated Carbon with Response Surface Methodology. *Chemosphere* **2019**, *277*, 533–540.
- [239] Mayakaduwa, S. S.; Kumarathilaka, P.; Herath, I.; Ahmad, M.; Wabel, M.; Ok, Y. S. Equilibrium and Kinetic Mechanisms of Woody Biochar on Aqueous Glyphosate Removal. *Chemosphere* **2015**, *144*, 2516–2521.
- [240] Sen, K.; Chattoraj, S. A Comprehensive Review of Glyphosate Adsorption with Factors Influencing Mechanism: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics Study. *Monit. Pollut. Manag.* **2021**, 93–125.
- [241] Khan, S. U. *Pesticides in the Soil Environment, Fundamental Aspects of Pollution Control and Environmental Science No. 5*; Elsevier Scientific Publishing Company, 1980: Amsterdam, 1980.
- [242] Weber, J. B.; Miller, C. T. Organic Chemical Movement over and through Soil! In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*; SSSA Special Publications no. 22.; 1989; Vol. 22, pp 305–334.
- [243] Sigmund, G.; Arp, H. P. H.; Aumeier, B. M. et al. Correction to “Sorption and Mobility of Charged Organic Compounds: How to Confront and Overcome Limitations in Their Assessment.” *Env. Sci Technol* **2022**, *56* (8), 4702–4710.
- [244] Sutton, R.; Sposito, G. Molecular Structure in Soil Humic Substances: The New View. *Env. Sci Technol* **2005**, *39* (23), 9009–9015.
- [245] Lehmann, J.; Solomon, D.; Kinyagi, J.; Dathe, L.; Wirck, S.; Jacobsen, C. Spatial Complexity of Soil Organic Matter Forms at Nanometre Scales. *Nat. Geosci* **2008**, *1*, 238–242.
- [246] Pignatello, J. J.; Xing, B. Mechanisms of Slow Sorption of Organic Chemicals to Natural Particles. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, *30* (1), 1–11.
- [247] Wauchope, R. D.; Yeh, S.; Linders, J. B. H. J. et al. Pesticide Soil Sorption Parameters: Theory, Measurement, Uses, Limitations and Reliability: Pesticide Soil Sorption Parameters. *Pest Manag. Sci.* **2002**, *58* (5), 419–445.
- [248] Dankyi, E.; Gordon, C.; Carboo, D.; Apalangya, V. A.; Fomsgaard, I. S. Sorption and Degradation of Neonicotinoid Insecticides in Tropical Soils. *J. Environ. Sci. Health Part B* **2018**, *53* (9), 587–594.
- [249] Xing, B.; Pignatello, J. J. Dual-Mode Sorption of Low-Polarity Compounds in Glassy Poly(Vinyl Chloride) and Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (3), 792–799.

- [250] Zheng, T.; Zhang, J.; Tang, C.; Zhang, Y.; Duan, J. Persistence and Vertical Distribution of Neonicotinoids in Soils under Different Citrus Orchards Chrono Sequences from Southern China. *Chemosphere* **2022**, *286*, 131584.
- [251] Broznić, D.; Marinić, J.; Tota, M.; Jurešić, G. Č.; Petković, O.; Milin, Č. Hysteretic Behavior of Imidacloprid Sorption-Desorption in Soils of Croatian Coastal Regions. *Soil Sediment Contam. Int. J.* **2012**, *21* (7), 850–871.
- [252] Petković Didović, M.; Kowalkowski, T.; Broznić, D. Emerging Contaminant Imidacloprid in Mediterranean Soils: The Risk of Accumulation Is Greater than the Risk of Leaching. *Toxics* **2022**, *10* (7), 358.
- [253] LeBoeuf, E. J.; Weber, W. J. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 8. Sorbent Organic Domains: Discovery of a Humic Acid Glass Transition and an Argument for a Polymer-Based Model. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, *31* (6), 1697–1702.
- [254] Ren, X.; Zeng, G.; Tang, L.; Wang, J.; Wan, J.; Liu, Y.; Yu, J. Sorption, Transport and Biodegradation - An Insight into Bioavailability of Persistent Organic Pollutants in Soil. *Sci Total Env.* **2018**, *610–611*, 1154–1163.
- [255] Yadlav, I. C.; Watanabe, H. Soil Erosion and Transport of Imidacloprid and Clothianidin in the Upland Field under Simulated Rainfall Condition. *Sci. Total Environ.* **2018**, *640–641*, 1354–1364.
- [256] Gevaio, B.; Jones, K. C.; Semple, K. T. Formation and Release of Non-Extractable 14C-Dicamba Residues in Soil under Sterile and Non-Sterile Regimes. *Env. Pollut* **2005**, *133* (1), 17–24.
- [257] Boivin, A.; Cherrier, R.; Schiavon, M. A Comparison of Five Pesticides Adsorption and Desorption Processes in Thirteen Contrasting Field Soils. *Chemosphere* **2005**, *61* (5), 668–676.
- [258] Gupta, S.; Gajbhiye, V. T. Persistence of Acetamiprid in Soil. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2007**, *78* (5), 349–352.
- [259] PubChem - Substance and Compound Databases Available Online: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [260] Li, Y.; Li, Y.; Bi, G.; Ward, T. J.; Li, L. Adsorption and Degradation of Neonicotinoid Insecticides in Agricultural Soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2023**, *30* (16), 47516–47526.
- [261] Werkheiser, W. O.; Anderson, S. J. Effect of Soil Properties and Surfactant on Primisulfuron Sorption. *J. Environ. Qual.* **25** (4), 809–814.
- [262] Perez-Lucas, G.; Vela, N.; Aatik, A.; Navarro, S. Environmental Risk of Groundwater Pollution by Pesticide Leaching through the Soil Profile. In *Pesticides - Use and Misuse and Their Impact in the Environment*; 2019; p 136.
- [263] Rodriguez-Liebana, J. A.; Mingorance, M. D.; Pena, A. Thiacloprid Adsorption and Leaching in Soil: Effect of the Composition of Irrigation Solutions. *Sci Total Env.* **2018**, *610–611*, 367–376.
- [264] Broznić, D.; Milin, Č. Effects of Temperature on Sorption-Desorption Processes of Imidacloprid in Soils of Croatian Coastal Regions. *J Env. Sci Health B* **47** (8), 779–794.
- [265] Anderson, J. C.; Dubetz, C.; Palace, V. P. Neonicotinoids in the Canadian Aquatic Environment: A Literature Review on Current Use Products with a Focus on Fate, Exposure, and Biological Effects. *Sci. Total Environ.* **2015**, *505*, 409–422.
- [266] Fernandez-Bayo, J. D.; Nogales, R.; Romero, E. Evaluation of the Sorption Process for Imidacloprid and Diuron in Eight Agricultural Soils from Southern Europe Using Various Kinetic Models. *J Agric Food Chem* **2008**, *56* (13), 5266–5272.
- [267] Butkovskiy, A.; Jing, Y.; Bergheim, H. et al. Retention and Distribution of Pesticides in Planted Filter Microcosms Designed for Treatment of Agricultural Surface Runoff. *Sci. Total Environ.* **2021**, *778*.
- [268] Li, H.; Wang, F.; Li, J.; Deng, S.; Zgang, S. Adsorption of Three Pesticides on Polyethylene Microplastics in Aqueous Solutions: Kinetics, Isotherms, Thermodynamics, and Molecular Dynamics Simulation. *Chemosphere* **2021**, *264(Pt 2)*.
- [269] Murphy, O. P.; Vashishtha, M.; Palanisamy, P.; Kumar, K. V. A Review on the Adsorption Isotherms and Design Calculations for the Optimization of Adsorbent Mass and Contact Time. *ACS Omega* **2023**, *8* (20), 17407–17430.

- [270] Chianese, S.; Fenti, A.; Iovino, P.; Musmarra, D.; Salvestrini, S. Sorption of Organic Pollutants by Humic Acids: A Review. *Molecules* **2020**, *24* (4).
- [271] Barchanska, H.; Czaplicka, M.; Komosinska, K. Interaction of Selected Pesticides with Mineral and Organic Soil Components. *Arch. Environ. Prot.* **46** (3), 80–91.
- [272] Kukkonen, J. Bioavailability of Organic Pollutants in Boreal Waters with Varying Levels of Dissolved Organic Material. *Water Res.* **1991**, *25* (4), 455–463.
- [273] Schlautman, M. A.; Morgan, J. J. Effects of Aqueous Chemistry on the Binding of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by Dissolved Humic Materials. *Environ. Sci. Technol.* **1993**, *27* (5), 961–969.
- [274] von Wandruszka, R.; Ragle, C.; Engebretson, R. The Role of Selected Cations in the Formation of Pseudomicelles in Aqueous Humic Acid. *Talanta* **1997**, *44* (5), 805–809.
- [275] von Wandruszka, R. Humic Acids: Their Detergent Qualities and Potential Uses in Pollution Remediation. *Geochem. Trans.* **2000**, *1* (1), 10.
- [276] Kurwadkar, S.; Wheat, R.; McGahan, D. G.; Mitchell, F. Evaluation of Leaching Potential of Three Systemic Neonicotinoid Insecticides in Vineyard Soil. *J. Contam. Hydrol.* **2014**, *170*, 86–94.
- [277] Lambert, S. M. Functional Relation between Sorption in Soil and Chemical Structure. *J. Agric. Food Chem.* **1967**, *15* (4), 572–576.
- [278] Grathwohl, P. Influence of Organic Matter from Soils and Sediments from Various Origins on the Sorption of Some Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: Implications on Koc Correlations. *Env. Sci Technol* **1990**, *24* (11), 1687–1693.
- [279] Cooper, K. Effects of Pesticides on Wildlife. In *Handbook of Pesticide Toxicology: General principles*; Academic Press, 1991, 1991; Vol. 1, pp 463–496.
- [280] Crayton, S. M.; Wood, P. B.; Brown, D. J. et al. Bioaccumulation of the Pesticide Imidacloprid in Stream Organisms and Sublethal Effects on Salamanders. *Glob. Ecol. Conserv.* **2020**, *24*.
- [281] Kile, D. E.; Chiou, C. T.; Zhou, H.; Li, H.; Xu, O. Partition of Nonpolar Organic Pollutants from Water to Soil and Sediment Organic Matters. *Env. Sci Technol* **1995**, *29* (5), 1401–1406.
- [282] Hamaker, J. W. The Interpretation of Soil Leaching Experiments. In *Environmental Dynamics of Pesticides*; Springer Nature: Boston, MA., 1975; Vol. 6, pp 115–133.
- [283] Walker, A.; Exposito, M. J.; Bending, G. D.; Smith, V. J. R. Spatial Variability in the Degradation Rate of Isoproturon in Soil. *Environ. Pollut.* **2001**, *111* (3), 407–415.
- [284] Leonard, R. A. Movement of Pesticides into Surface Waters. In *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*; 1990.
- [285] Weber, W. J.; Huang, W.; LeBoeuf, E. J. Geosorbent Organic Matter and Its Relationship to the Binding and Sequestration of Organic Contaminants. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1999**, *151* (1–2), 167–179.
- [286] Karapanagioti, H. K.; Kleinedam, S.; Sabatini, D. A.; Grathwohl, P.; Ligouis, B. Impacts of Heterogeneous Organic Matter on Phenanthrene Sorption: Equilibrium and Kinetic Studies with Aquifer Material. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, *34* (3), 406–414.
- [287] Giles, C. H.; Smith, D.; Huitson, A. A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **1974**, *47* (3), 755–765.
- [288] Cox, L.; Koskinen, W. C.; Yen, P. Y. Sorption–Desorption of Imidacloprid and Its Metabolites in Soils. *J. Agric. Food Chem.* **1997**, *45* (4), 1468–1472.
- [289] Paterson, S.; Mackay, D.; McFarlane, C. A Model of Organic Chemical Uptake by Plants from Soil and the Atmosphere. *Env. Sci Technol* **1994**, *28* (13), 2259–2266.
- [290] Watkins, D. PHOTOLYSIS OF METHYL BENZIMIDAZOL-2-YLCARBAMATE. *Chemosphere* **3** (5), 239–240.
- [291] Sabljčić, A.; Güsten, H.; Verhaar, H.; Hermens, J. QSAR Modelling of Soil Sorption. Improvements and Systematics of Log KOC vs. Log KOW Correlations. *Chemosphere* **1995**, *31* (11–12), 4489–4514.
- [292] Webb, D. T.; Nagorzanski, M. R.; Cwiertny, D. M.; LeFevre, G. H. Combining Experimental Sorption Parameters with QSAR to Predict Neonicotinoid and Transformation Product Sorption to Carbon Nanotubes and Granular Activated Carbon. *ACS EST Water* **2022**, *2* (1), 247–258.

- [293] Schewarzenbach, R. P.; Westall, J. Transport of Nonpolar Organic Compounds from Surface Water to Groundwater. Laboratory Sorption Studies. *Env. Sci Technol* **1981**, 15 (11), 1360–1367.
- [294] Ahmad, K. S.; Rashid, N.; Nazar, M.; Tazaiyen, S. Adsorption and Desorption Characteristic of Benzimidazole Based Fungicide Carbendazim in Pakistani Soils. *J. Chem. Soc. Pak.* **2013**, 35 (3), 1017–1024.
- [295] Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imobden, D. M. SORPTION I: GENERAL INTRODUCTION AND SORPTION PROCESSES INVOLVING ORGANIC MATTER. In *ENVIRONMENTAL ORGANIC CHEMISTRY*; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2003.
- [296] Hinz, C. Description of Sorption Data with Isotherm Equations. *Geoderma* **2001**, 99 (3–4), 225–243.
- [297] Sposito, G. *The Surface Chemistry of Soils*; Oxford University Press.
- [298] Xia, G.; Ball, W. P. Polanyi-Based Models for the Competitive Sorption of Low-Polarity Organic Contaminants on a Natural Sorbent. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34 (7), 1246–1253.
- [299] Xia, G.; Pignatello, J. J. Detailed Sorption Isotherms of Polar and Apolar Compounds in a High-Organic Soil. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (1), 84–94.
- [300] Xia, G.; Ball, W. P. Adsorption-Partitioning Uptake of Nine Low-Polarity Organic Chemicals on a Natural Sorbent. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (2), 262–269.
- [301] Huang, W.; Weber, W. J. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 10. Relationships between Desorption, Hysteresis, and the Chemical Characteristics of Organic Domains. *Env. Sci Technol* **1999**, 33 (6).
- [302] Chiou, C. T.; Kile, D. E. Deviations from Sorption Linearity on Soils of Polar and Nonpolar Organic Compounds at Low Relative Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **1998**, 32 (3), 338–343.
- [303] White, J. C.; Pignatello, J. J. Influence of Bisolute Competition on the Desorption Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Soil. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (23), 4292–4298.
- [304] Nemeth-Konda, L.; Füleky, G.; Morovjan, G.; Csokan, P. Sorption Behaviour of Acetochlor, Atrazine, Carbendazim, Diazinon, Imidacloprid and Isoproturon on Hungarian Agricultural Soil. *Chemosphere* **2002**, 48 (5), 545–552.
- [305] Xing, B.; Pignatello, J. J.; Gigliotti, B. Competitive Sorption between Atrazine and Other Organic Compounds in Soils and Model Sorbents. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30 (8), 2432–2440.
- [306] Schlebaum, W.; Schraa, G.; van Riemsdijk, W. H. Influence of Nonlinear Sorption Kinetics on the Slow-Desorbing Organic Contaminant Fraction in Soil. *Environ. Sci. Technol.* **1999**, 33 (9), 1413–1417.
- [307] Yu, H.; Liu, Y.; Shu, X.; Fang, H.; Sun, X. Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Atrazine in Soils of the Water Fluctuation Zone in the Three-Gorges Reservoir. *Env. Sci Eur.* **2020**, 32 (27).
- [308] Rajoriya, R. K.; Prasad, B.; Mishra, I.; Wasewar, K. L. Adsorption of Benzaldehyde on Granular Activated Carbon: Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamic. *Chem. Biochem. Eng. Q.* **2007**, 21 (3), 219–226.
- [309] Al-Ghouti, M. A.; Da ana, D. A. Guidelines for the Use and Interpretation of Adsorption Isotherm Models: A Review. *J Hazard Mater* **2020**, 393.
- [310] Limousin, G.; Gaudet, J.-P.; Charlet, L.; Szenknect, S.; Barthès, V.; Krimissa, M. Sorption Isotherms: A Review on Physical Bases, Modeling and Measurement. *Appl. Geochem.* **2007**, 22 (2), 249–275.
- [311] Xing, B.; Pignatello, J. J. Time-Dependent Isotherm Shape of Organic Compounds in Soil Organic Matter: Implications for Sorption Mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.* **1992**, 11 (8).
- [312] Pignatello, J. J. Sorption Dynamics of Organic Compounds in Soils and Sediments. In *Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils*; 1989; Vol. 22.
- [313] Farrell, J.; Reinhard, M. Desorption of Halogenated Organics from Model Solids, Sediments, and Soil under Unsaturated Conditions. 2. Kinetics. *Env. Sci Technol* **1994**, 28 (1), 63–72.
- [314] Carrizosa, M. J.; Rice, P. J.; Koskinen, W. C.; Carrizosa, I.; Del Hermosin, M. C. Sorption of Isoxaflutole and DKN on Organoclays. *Clays Clay Miner.* **2004**, 52 (3), 341–349.
- [315] Bayo, J. D. F.; Nogales, R.; Romero, E. Improved Retention of Imidacloprid (Confidor®) in Soils by Adding Vermicompost from Spent Grape Marc. *Sci. Total Environ.* **2007**, 378 (1–2), 95–100.
- [316] Gamst, J.; Jonge, H.; Olesen, T.; Moldrup, P. Nonsingularity of Naphthalene Sorption in Soil: Observations and the Two-Compartment Model. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **2001**, 65 (6), 1622–1633.

- [317] Xing, B.; McGill, W. B.; Dudas, M. J. Sorption of α -Naphthol onto Organic Sorbents Varying in Polarity and Aromaticity. *Chemosphere* **1994**, 28 (1), 145–153.
- [318] Chiou, C. T.; Kile, D. E.; Rutherford, D. W.; Sheng, G.; Boyd, S. A. Sorption of Selected Organic Compounds from Water to a Peat Soil and Its Humic-Acid and Humin Fractions: Potential Sources of the Sorption Nonlinearity. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34 (7), 1254–1258.
- [319] Brownlow, A. H. Geochemistry. Englewood Cliffs and London. *Mineral. Mag.* **1979**, 43 (328), 560–560.
- [320] Rao, P.; Davidson, J. Estimation of Pesticide Retention and Transformation Parameters Required in Nonpoint Source Pollution Models. *Environ. Sci.* **1980**.
- [321] Kan, A. T.; Fu, G.; Tomson, M. B. Adsorption/Desorption Hysteresis in Organic Pollutant and Soil/Sediment Interaction. *Env. Sci Technol* **1994**, 28 (5), 859–867.
- [322] Carroll, K. M.; Harkness, M. R.; Bracco, A. A.; Balcarcel, R. R. Application of a Permeant/Polymer Diffusional Model to the Desorption of Polychlorinated Biphenyls from Hudson River Sediments. *Env. Sci Technol* **1994**, 28 (2), 253–258.
- [323] Jonge, H.; Hezeleger, M. C. M. Adsorption of CO₂ and N₂ on Soil Organic Matter: Nature of Porosity, Surface Area, and Diffusion Mechanisms. *Env. Sci Technol* **1996**, 30 (2), 408–413.
- [324] Steinberg, S. M.; Pignatello, J. J.; Sawhney, B. L. Persistence of 1,2-Dibromoethane in Soils: Entrapment in Intraparticle Micropores. *Environ. Sci. Technol.* **1987**, 21 (12), 1201–1208.
- [325] Tang, Z.; Zhang, W.; Chen, Y. Adsorption and Desorption Characteristics of Monosulfuron in Chinese Soils. *J Hazard Mater* **2009**, 166 (2–3), 1351–1356.
- [326] Blandari, A.; Novak, J. T.; Berry, D. F. Binding of 4-Monochlorophenol to Soil. *Env. Sci Technol* **1996**, 30 (7), 2305–2311.
- [327] Weber, W. J.; Huang, W.; Yu, H. Hysteresis in the Sorption and Desorption of Hydrophobic Organic Contaminants by Soils and Sediments. *J. Contam. Hydrol.* **1998**, 31 (1–2), 149–165.
- [328] Drori, Y.; Aizenshtat, Z.; Chefetz, B. Sorption of Organic Compounds to Humin from Soils Irrigated with Reclaimed Wastewater. *Geoderma* **2008**, 145 (1–2), 98–106.
- [329] McGinley, P. M.; Katz, L. E.; Weber, W. J. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. 2. Multicomponent Systems and Competitive Effects. *Env. Sci Technol* **1993**, 27 (8), 1524–1531.
- [330] Pignatello, J. J. Soil Organic Matter as a Nanoporous Sorbent of Organic Pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci.* **1998**, 76–77, 445–467.
- [331] Broznić, D.; Marinić, J.; Milin, Č. Behavior and Fate of Imidacloprid in Croatian Olive Orchard Soils Under Laboratory Conditions. *Pestic. Mod. World - Risks Benefits* **2010**.
- [332] Cameron, D. R.; Klute, A. Convective-Dispersive Solute Transport With a Combined Equilibrium and Kinetic Adsorption Model. *Water Resour. Res.* **1977**, 13 (1), 183–188.
- [333] Ukalska-Jaruga, A.; Bejger, R.; Smreczak, B.; Podlasinski, M. Sorption of Organic Contaminants by Stable Organic Matter Fraction in Soil. *Molecules* **2022**, 28 (1).
- [334] Weber, W.; Huang, W. A Distributed Reactivity Model for Sorption by Soils and Sediments. Intraparticle Heterogeneity and Phase-Distribution Relationships under Nonequilibrium Conditions. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30 (3), 881–888.
- [335] Wu, S. C.; Gschwend, P. M. Sorption Kinetics of Hydrophobic Organic Compounds to Natural Sediments and Soils. *Env. Sci Technol* **1986**, 20 (7), 717–725.
- [336] Ball, W. P.; Roberts, P. V. Long-Term Sorption of Halogenated Organic Chemicals by Aquifer Material. 2. Intraparticle Diffusion. *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25 (7), 1237–1249.
- [337] Aochi, Y. O.; Farmer, W. J. Role of Microstructural Properties in the Time-Dependent Sorption/Desorption Behavior of 1,2-Dichloroethane on Humic Substances. *Environ. Sci. Technol.* **1997**, 31 (9), 2520–2526.
- [338] Kohl, S. D.; Toscano, P. J.; Hou, W.; Rice, J. A. Solid-State ¹⁹F NMR Investigation of Hexafluorobenzene Sorption to Soil Organic Matter. *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34 (1), 204–210.
- [339] US EPA. Standard Operating Procedures. Soil Sampling. U.S. EPA Contract 68-C4-0022; Author: Washington, D.C., USA, 2012. Available at [Http://Www.Dem.Ri.Gov/Pubs/Sops/Wmsr2012.Pdf](http://www.Dem.Ri.Gov/Pubs/Sops/Wmsr2012.Pdf) (Accessed 02.05.2024.). (pristupljeno 11.11.2024.).

- [340] Kroetsch, D.; Wang, C. Particle Size Distribution. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*; Carter, M.R., Gregorich, E.H., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; 713–727.
- [341] Driessen, P. M.; Dudal, R. *Lecture Notes on the Major Soils of the World*, 1990.
- [342] Ćustić, M. H.; Čoga, T.; Ćosić, T.; Petek, M.; Poljak, M.; Jurkić, V.; Pavlović, I.; Ljubičić, S.; Ćustić, S. SOIL REACTION – A CRUCIAL PRECONDITION FOR CHOOSING HORTICULTURAL PLANTS; AGRONOMSKI GLASNIK, 2005; Vol. 67, pp 235–253.
- [343] Hendershot, W. H.; Lalonde, H.; Duquette, M. Soil Reaction and Exchangeable Acidity. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*; Taylor & Francis Group, 2008; pp 173–178.
- [344] Hazelton, P. A.; Murphy, B. W. *Interpreting Soil Test Results: What Do All the Numbers Mean?*; Csiro Publishing, 2007, 2007.
- [345] Skjemstad, J.O.; Baldock, J.A. Total and Organic Carbon. In *Soil Sampling and Methods of Analysis*; Carter, M.R., Gregorich, E.H., Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, 2007; 225–239.
- [346] Gračanin, M. *Pedologija (Tloznanstvo) II. Dio Fiziografija Tala*; Hrvatski Izdavač, 1947.
- [347] Kononova MM, Belcikova NP: A Rapid Analysis of Humus Composition in Mineral Soil. *Pochvovedenie* 10:75–87, 1961.
- [348] OECD. *OECD Test No. 106: Adsorption -- Desorption Using a Batch Equilibrium Method*; OECD Guidelines for the Testing of Chemicals, Section 1; OECD, 2000.
- [349] Guidance Document on Analytical Quality Control and Validation Procedures for Pesticide Residues Analysis in Food and Feed., 2013. https://www.eurl-pesticides.eu/library/docs/allcrl/AqcGuidance_Sanco_2013_12571.pdf. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [350] Inoue, M. H.; Oliveira, R. S.; Regitano, J. B.; Tormena, C. A.; Constantin, J.; Tornisiello, V. L. Sorption Kinetics of Atrazine and Diuron in Soils from Southern Brazil. *J. Environ. Sci. Health Part B* **2004**, 39 (4), 589–601.
- [351] Weber, W. J.; Morris, J. C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution. *J. Sanit. Eng. Div.* **1963**, 89 (2), 31–59.
- [352] Gamberinger, A. P.; Wagenet, R. J.; van Genuchten, M. Th. Application of Two-Site/Two-Region Models for Studying Simultaneous Nonequilibrium Transport and Degradation of Pesticides. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1990**, 54 (4), 957–963.
- [353] Gaber, H. M.; Inskeep, W. P.; Comfort, S. D.; Wraith, J. M. Nonequilibrium Transport of Atrazine through Large Intact Soil Cores. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **1995**, 59 (1), 60–67.
- [354] Willis, B. G.; Woodruff, W. H.; Frysinger, J. R.; Margerum, D. W.; Pardue, H. L. Simultaneous Kinetic Determination of Mixtures by On-Line Regression Analysis. *Anal. Chem.* **1970**, 42 (12), 1350–1355.
- [355] Elmorosi, T. M. Equilibrium Isotherms and Kinetic Studies of Removal of Methylene Blue Dye by Adsorption onto Miswak Leaves as a Natural Adsorbent. *J. Environ. Prot.* **2011**, 2, 817–827.
- [356] Shahbeig H.; Bagheri N.; Ghorbanian S. A.; Hallajisani A.; Poorkarimi S. A New Adsorption Isotherm Model of Aqueous solutions on Granular Activated Carbon. *World J. Mod-Elling Simul.* **2013**, 9 (4), 243–254.
- [357] Temkin, M.; Pyzhev, V. Kinetics of the Synthesis of Ammonia on Promoted Iron Catalysts. *Acta Physiochim URSS* **1940**, 12, 327–356.
- [358] Hamaker, J. W.; Thompson, J. M. Adsorption. In *Organic Chemicals in the Soil Environment*; M. Dekker, 1972: New York, 1972; Vol. 1, pp 49–143.
- [359] Selim, H. M.; Zhu, H. Atrazine Sorption–Desorption Hysteresis by Sugarcane Mulch Residue. *J. Environ. Qual.* **2005**, 34 (1), 325–335.
- [360] Boesten, J. J. T. I.; Aden, K.; Beigel, C. et al. FOCUS (2006) “Guidance Document on Estimating Persistence and Degradation Kinetics from Environmental Fate Studies on Pesticides in EU Registration,” 2006.
- [361] Sonon, L. S.; Kissel, D. E.; Saha, U. K. Cation Exchange Capacity and Base Saturation. *Environ. Sci.* **2014**.
- [362] Zebec, V.; Semialjac, Z.; Marković, M.; Tadić, V.; Radić, D.; Rastija, D. Influence of Physical and Chemical Properties of Different Soil Types on Optimal Soil Moisture for Tillage. *Agriculture* **2017**, 23 (2), 10–18.
- [363] The Common Agricultural Policy: 2023–27. European Comision. Available Online: https://agriculture.ec.europa.eu/common-agricultural-policy/cap-overview/cap-2023-27_en. (pristupljeno 11.11.2024.).

- [364] Kovačević, E. SORPCIJSKO-DESORPCIJSKO PONAŠANJE IMIDAKLOPRIDA U TLIMA ZAPADNE SLAVONIJE. Master's thesis, University of Rijeka, Faculty of Medicine, Rijeka, 2019. <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:184:333032>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [365] Rodriguez-Liebana, J. A.; Pena, A. Differences in the Sorption Kinetics of Various Non-Ionisable Pesticides in a Limited Number of Agricultural Soils from the Mediterranean Basin. *J. Env. Manage* **2020**, 276.
- [366] Leiva, J. A.; Nkendi-Kizza, P.; Morgan, K. T.; Quereshi, J. A. Imidacloprid Sorption Kinetics, Equilibria, and Degradation in Sandy Soils of Florida. *J. Agric. Food Chem.* **2015**, 63 (20), 4915–4921.
- [367] Francisco, R.; Almeida, C.; Sousa, A. C. A.; Neves, M. C.; Freire, M. G. High Performance of Ionic-Liquid-Based Materials to Remove Insecticides. *Int. J. Mol. Sci.* **2022**, 23 (6).
- [368] European Food Safety Authority (EFSA). Peer Review of the Pesticide Risk Assessment of the Active Substance Acetamiprid. *EFSA J.* **2016**, 14 (11).
- [369] Li, Y.; Bi, G.; Ward, T. J.; Li, L. Adsorption and Degradation of Neonicotinoid Insecticides in Agricultural Soils. *Envir Sci Pollut Res Int* **2023**, 30 (16), 47516–47526.
- [370] Broznić, D.; Milin, Č. Effects of Temperature on Sorption-Desorption Processes of Imidacloprid in Soils of Croatian Coastal Regions. *J. Environ. Sci. Health Part B* **2012**, 47 (8), 779–794.
- [371] Zheng, T.; Hu, T.; Zhang, J. et al. Dynamics in Imidacloprid Sorption Related to Changes of Soil Organic Matter Content and Quality along a 20-Year Cultivation Chronosequence of Citrus Orchards. *Environ. Pollut.* **2021**, 291, 118069.
- [372] Murano, H.; Suzuki, K.; Kayada, S. et al. Influence of Humic Substances and Iron and Aluminum Ions on the Sorption of Acetamiprid to an Arable Soil. *Sci. Total Environ.* **2018**, 615, 1478–1484.
- [373] Liu, W.; Zheng, W.; Ma, Y.; Liu, K. K. Sorption and Degradation of Imidacloprid in Soil and Water. *Env. Sci Health B* **2005**, 41 (5), 623–634.
- [374] Azizian, S. Kinetic Models of Sorption: A Theoretical Analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 276 (1), 47–52.
- [375] Plazinski, W.; Rudzinski, W.; Plazinska, A. Theoretical Models of Sorption Kinetics Including a Surface Reaction Mechanism: A Review. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2009**, 152 (1–2), 2–13.
- [376] Salvestrini, S.; Canzano, S.; Iovino, P.; Leone, V.; Capasso, S. Modelling the Biphasic Sorption of Simazine, Imidacloprid, and Boscalid in Water/Soil Systems. *J. Environ. Sci. Health Part B* **2014**, 49 (8), 578–590.
- [377] Pietrzak, D.; Kania, J.; Kmiecik, E. Transport Parameters of Selected Neonicotinoids in Different Aquifer Materials Using Batch Sorption Tests. *Geol. Geophys. Environ.* **2022**, 48 (4), 367–379.
- [378] Xu, Z.; Qian, X.; Wang, C. et al. Environmentally Relevant Concentrations of Microplastic Exhibits Negligible Impacts on Thiacloprid Dissipation and Enzyme Activity in Soil. *Env. Res* **2020**, 189.
- [379] Kandil, M. M.; El-Aswad, A. F.; Koskinen, W. C. Sorption–Desorption of Imidacloprid onto a Lacustrine Egyptian Soil and Its Clay and Humic Acid Fractions. *J. Environ. Sci. Health Part B* **2015**, 50 (7), 473–483.
- [380] Carbo, L.; Martins, E. L.; Does, E. F. G. C.; Spadotto, C. A.; Weber, O. L. S.; De-Lamonica-Freire, E. M. Acetamiprid, Carbendazim, Diuron and Thiamethoxam Sorption in Two Brazilian Tropical Soils. *J. Env. Sci Health* **2007**, 42 (5), 499–507.
- [381] Olivier, D. P.; Kookana, R. S.; Quintana, B. Sorption of Pesticides in Tropical and Temperate Soils from Australia and the Philippines. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, 53 (16), 6420–6425.
- [382] Yu, X.-Y.; Mu, C.-L.; Gu, C.; Liu, C.; Liu, X.-J. Impact of Woodchip Biochar Amendment on the Sorption and Dissipation of Pesticide Acetamiprid in Agricultural Soils. *Chemosphere* **2011**, 85 (8), 1284–1289.
- [383] Kodešová, R.; Kočárek, M.; Kodeš, V.; Drábek, O.; Kozák, J.; Hejtmánková, K. Pesticide Adsorption in Relation to Soil Properties and Soil Type Distribution in Regional Scale. *J. Hazard. Mater.* **2011**, 186 (1), 540–550.
- [384] McCall, P. J.; Laskowski, D. A.; Swann, R. L.; Dishburger, H. J. Measurement of Sorption Coefficients of Organic Chemicals and Their Use in Environmental Fate Analysis. In *Test Protocols for Environmental Fate & Movement of Toxicants: Proceedings of the Symposium, Association of Official Analytical Chemists, 94th Annual Meeting, October 21, 22, 1980, Washington, USA*; AOAC, 1981: Washington, DC., 1981.
- [385] Sheng, G. Y.; Johnston, C. T.; Teppen, B. J.; Boyd, S. A. Potential Contributions of Smectite Clays and Organic Matter to Pesticide Retention in Soils. *J. Agric Food Chem* **2001**, 49, 2899–2907.

- [386] Reddy, T. V.; Chauhan, S.; Chakraborty, S. Adsorption Isotherm and Kinetics Analysis of Hexavalent Chromium and Mercury on Mustard Oil Cake. *Environ. Eng. Res.* **2016**, 22 (1), 95–107.
- [387] Sinčić Modrić, G.; Petković Didović, M.; Dubrović, I.; Žurga, P.; Broznić, D. Those That Remain: Sorption/Desorption Behaviour and Kinetics of the Neonicotinoids Still in Use. *Int. J. Mol. Sci.* **2023**, 24 (7), 6548.
- [388] Strouhova, A.; Velisek, J.; Stara, A. Selected Neonicotinoids and Associated Risk for Aquatic Organisms. *Veterinárni Medicina* **2023**, 68 (8), 313–336.
- [389] Sur Robin; Stork Andreas. Uptake, Translocation and Metabolism of Imidacloprid in Plants. *Bull. Insectology* **2003**, 56 (January 2003), 35–40.
- [390] FAO SPECIFICATIONS AND EVALUATIONS FOR THIACLOPRID, 2019. <http://www.fao.org/agriculture/crops/core-themes/theme/pests/pm/jmps/en/>. (pristupljeno 11.11.2024.).
- [391] Abraham, M. H.; Le, J. The Correlation and Prediction of the Solubility of Compounds in Water Using an Amended Solvation Energy Relationship. *J. Pharm. Sci.* **1999**, 88 (9), 868–880.
- [392] Prashar, P.; Shah, S. Impact of Fertilizers and Pesticides on Soil Microflora in Agriculture. In *Sustainable Agriculture Reviews*; Lichtfouse, E., Ed.; Sustainable Agriculture Reviews; Springer International Publishing: Cham, 2016; Vol. 19, pp 331–361.
- [393] Chandran, J.; Aravind, U. K.; Rajalaksmi, C.; Thomas, V. I.; Nguyen, P. T. Solvent Dependent ESI-Collisionally Induced Dissociation of Protonated Nitenpyram. *Int. J. Mass Spectrom.* **2019**, 445.
- [394] Zhang, P.; Sun, H.; Min, L.; Ren, C. Biochars Change the Sorption and Degradation of Thiachloprid in Soil: Insights into Chemical and Biological Mechanisms. *Environ. Pollut.* **2018**, 236, 158–167.
- [395] Kang, S.; Xing, B. Phenanthrene Sorption to Sequentially Extracted Soil Humic Acids and Humins. *Environ. Sci. Technol.* **2005**, 39 (1), 134–140.
- [396] Singh, N. S.; Mukherjee, I.; Das, S. K.; Varghese, E. Leaching of Clothianidin in Two Different Indian Soils: Effect of Organic Amendment. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **2018**, 100 (4), 553–559. <https://doi.org/10.1007/s00128-018-2290-z>.
- [397] Sinčić Modrić, G.; Marinić, J.; Karleuša, R.; Dubrović, I.; Kosobucki, P.; Broznić, D. Those That Remain Caught in the “Organic Matter Trap”: Sorption/Desorption Study for Levelling the Fate of Selected Neonicotinoids. *Int. J. Mol. Sci.* **2024**, 25 (11).
- [398] De Jonge, H.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C. Adsorption of CO₂ and N₂ on Soil Organic Matter: Nature of Porosity, Surface Area, and Diffusion Mechanisms. *Environ. Sci. Technol.* **1996**, 30 (2), 408–413.
- [399] Perminova, I. V.; Grechishcheva, N. Yu.; Kovalevskii, D. V. et al. Quantification and Prediction of the Detoxifying Properties of Humic Substances Related to Their Chemical Binding to Polycyclic Aromatic Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **2001**, 35 (19), 3841–3848.
- [400] Jin, J.; Kang, M.; Sun, K.; Pan, Z.; Wu, F.; Xing, B. Properties of Biochar-Amended Soils and Their Sorption of Imidacloprid, Isoproturon, and Atrazine. *Sci. Total Environ.* **2016**, 550, 504–513.

POPIS SLIKA I TABLICA

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

POPIS SLIKA:

Slika 1. Kruženje pesticida u okolišu

Slika 2. Djelovanje imidakloprida na živčani sustav

Slika 3. Strukturna formula i trodimenzionalni prikaz acetamiprida

Slika 4. Strukturna formula i trodimenzionalni prikaz imidakloprida

Slika 5. Strukturna formula i trodimenzionalni prikaz tiakloprida

Slika 6. Prikaz volumnog sastava tla po sastavnicama

Slika 7. Primjeri tipova strukture tla

Slika 8. Mikroagregati u tlu

Slika 9. Model organsko-mineralnog agregata

Slika 10. Interakcija Mg^{2+} iona s molekulom huminske kiseline i njeno savijanje oko hidrofobnog područja

Slika 11. Prikaz strukture molekula huminske i fulvinske kiseline

Slika 12. FT–IR spektar humusnih tvari tla

Slika 13. (A) Kemijska struktura fenolnih kiselina; (B) Kinoni su skupine koje prihvataju elektrone i reduciraju se u hidrokinone

Slika 14. Ponašanje molekule huminske kiseline u alkalnim uvjetima i proces agregacije pH redukcijom

Slika 15. Prikaz strukture molekule humina

Slika 16. Koncept sorpcije kationa na aktivnu površinu gline

Slika 17. Mehanizmi adsorpcije i apsorpcije organskih onečišćujućih tvari u vodenim medijima

Slika 18. Mehanizmi sorpcije

Slika 19. Čimbenici koji utječu na sudbinu pesticida u tlu

Slika 20. Interakcije huminskih kiselina s pesticidima

Slika 21. Prikaz izoterma: a) C izoterma; b) L izoterma; c) H izoterma; d) S izoterma

Slika 22. Koncept gumasto-staklastog polimera organske tvari tla

Slika 23. Prikaz dva modela spore sorpcije

Slika 24. Grafički prikaz mjesta uzorkovanja tla (S1 – S4) i njihov položaj na karti „ranjivosti podzemnih voda“

Slika 25. Teksturne klase tla

Slika 26. (a – d): Eksperimentalni podaci i teorijske krivulje predstavljene Bifaznim modelom kinetike prvog reda (TSM) za sorpciju acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Slika 27. Kinetičko testiranje procesa sorpcije a) acetamiprida, b) imidakloprida i c) tiakloprida u analiziranim tlima S1 – S4. Kinetičke krivulje su prikazane Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM). Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Slika 28. (a – d) Eksperimentalni podaci i teorijske krivulje predstavljene Bifaznim modelom kinetike prvog reda (TSM) za desorpciju acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u tlima S1– S4. Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Slika 29. Kinetičko testiranje procesa desorpcije a) acetamiprida, b) imidakloprida i c) tiakloprida u analiziranim tlima S1 – S4. Kinetičke krivulje prikazane su Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM). Eksperimentalne vrijednosti su izražene kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Slika 30. a, b Rezultati ovisnosti fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri za kinetičke procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima prikazani analizom glavnih komponenti (PCA) i predstavljeni s dvije glavne komponente (PC1 i PC2). Projekcije (a) aktivnih varijabli (parametri sorpcije analiziranih insekticida dobiveni primjenom modela i fizikalno-kemijski parametri tla) i (b) slučajevi (tla i insekticidi) na faktorskoj ravnini

Slika 31. a, b Rezultati ovisnosti fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri za kinetičke procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima prikazani analizom glavnih komponenti (PCA) i predstavljeni s dvije glavne komponente (PC1 i PC2). Projekcije (a) aktivnih varijabli (parametri desorpcije analiziranih insekticida dobiveni primjenom modela i fizikalno-kemijski parametri tla) i (b) slučajevi (tla i insekticidi) na faktorskoj ravnini

Slika 32. Sorpcijske izoterme acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima S1 (a), S2 (b), S3 (c) i S4 (d) prikazane Freundlich-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti prikazane su kao srednje vrijednosti tri mjerenja sa standardnim odstupanjima. Simboli predstavljaju eksperimentalne vrijednosti, dok linije predstavljaju teorijske krivulje opisane Freundlich-ovim modelom

Slika 33. Desorpcijske izoterme acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima S1 (a), S2 (b), S3 (c) i S4 (d) prikazane Freundlich-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti prikazane su kao srednje vrijednosti tri mjerenja sa standardnim odstupanjima. Simboli predstavljaju eksperimentalne podatke, dok linije predstavljaju teorijske krivulje opisane Freundlich-ovim modelom

Slika 34 a, b. Rezultati ovisnosti fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Freundlichovim nelinearnim modelom ravnoteže dobiveni analizom glavnih komponenti (PCA) predstavljeni s dvije glavne komponente (PC1 i PC2). Projekcije (a) aktivnih

varijabli (parametri sorpcije/desorpcije analiziranih insekticida i fizikalno-kemijski parametri tla) i (b) slučajevi (tla i insekticidi) na faktorskoj ravnini.

Slika 35. Shematski prikaz mogućih mehanizama sorpcije acetamiprida i tiakloprida

POPIS TABLICA

Tablica 1. Fizikalno-kemijske osobine acetamiprida

Tablica 2. Fizikalno-kemijske osobine imidakloprida

Tablica 3. Fizikalno-kemijske osobine tiakloprida

Tablica 4. Kategorizacija čestica na osnovu njihove veličine

Tablica 5. Puferna sposobnost tla

Tablica 6. Svojstva fizikalne i kemijske sorpcije

Tablica 7. Svojstva fizikalne i kemijske sorpcije

Tablica 8. Teksturna oznaka tla po Atterberg-u

Tablica 9. Klasifikacija kiselosti tala prema skali po Thun-u

Tablica 10. Uvjeti rada na Atomskom Apsorpcijskom Spektrometru AAS 800 Perkin Elmer Analyst

Tablica 11. Ocjena KIK-a

Tablica 12. Granične vrijednosti za humoznost tla po Gračaninu

Tablica 13. Odvage mase tla za analizu huminskih i fulvinskih kiselina prema udjelu humusa (%)

Tablica 14. Kategorije tala prema odnosu omjera apsorbancija mjerenih huminskih kiselina na 465 i 665 nm (E465 : E665)

Tablica 15. Gradijentni program pokretnih faza za kromatografsko razdvajanje insekticida

Tablica 16. MS/MS uvjeti i MRM prijelazi prekursora/produktnih iona analita

Tablica 17. Lokacija, globalni položajni sustav (GPS koordinate) te fizikalna i kemijska svojstva uzoraka tala prikupljenih s lokaliteta Požeško-slavonske županije (područje oko gradova Lipika i Pakraca) i Sisačko-moslavačke županije (područje oko grada Kutine)

Tablica 18. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim kinetičkim modelom pseudo prvog reda (PFOM) koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 19. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim kinetičkim modelom pseudo prvog reda (PFOM) koji opisuju procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 20. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije acetamiprida, dobiveni modelima pseudo prvog reda (PFOM), Elowich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) predstavljeni matričnim prikazom (N = 312; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 2 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

Tablica 21. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije imidakloprida, dobiveni modelima pseudo prvog reda (PFOM), Elowich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) predstavljeni matričnim prikazom ($N = 312$; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 2 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

Tablica 22. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije tiakloprida, dobiveni modelima pseudo prvog reda (PFOM), Elowich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) predstavljeni matričnim prikazom ($N = 312$; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 2 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

Tablica 23. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim Elovich-evim kinetičkim modelom (EM) koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 24. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni nelinearnim Elovich-evim kinetičkim modelom (EM) koji opisuje procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 25. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni Weber-Morris-ovim (WMM) nelinearnim kinetičkim modelom koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 26. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjeni Weber-Morris-ovim (WMM) nelinearnim kinetičkim modelom koji opisuje procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 27. Parametri sorpcije sa statističkim indeksima procijenjenim Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) koji opisuje procese sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 28. Parametri desorpcije sa statističkim indeksima procijenjenim Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) koji opisuje procese desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u eksperimentalnim tlima S1 – S4. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 29. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije acetamiprida, dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) predstavljeni matričnim prikazom ($N = 624$; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 4 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

Tablica 30. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije imidakloprida, dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) predstavljeni matičnim prikazom ($N = 624$; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 4 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

Tablica 31. Koeficijenti korelacije između fizikalno-kemijskih svojstava tla i parametara sorpcije i desorpcije tiakloprida, dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM) predstavljeni matičnim prikazom ($N = 624$; skupni podaci; 4 tla x 3 replikacije x 13 karakteristika tla x 4 procijenjena parametra po modelu). Statistički značajne korelacije ($p < 0,05$) prikazane su podebljanim brojevima i odgovarajućim p vrijednostima (ispisane u zagradama kurzivom)

Tablica 32. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri kinetičkih procesa sorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima. Doprinos varijabli u ukupnoj varijabilnosti prikazan je s pet glavnih komponenti (PC1 – PC5) i vrijednostima svojstvenih vektora

Tablica 33. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) fizikalnih i kemijskih svojstava ispitivanih tala i procijenjeni parametri kinetičkih procesa desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni Bifaznim modelom kinetike prvoga reda (TSM), Elovich-evim (EM) i Weber-Morris-ovim (WMM) modelima. Doprinos varijabli u ukupnoj varijabilnosti prikazan je s četiri glavne komponente (PC1 – PC4) i vrijednostima svojstvenih vektora

Tablica 34. Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla: pH tla, hidrolitičke kiselosti (HK), udjela OC i huminskih hiselina (OC(Hum.kis.)) na procijenjene parametre sorpcije: $q_1^{\text{sor/des}}$ (NELM), $k_1^{\text{sor/des}}$ (NELM) i $(1/Y)\text{Ln}(XY)_{\text{sor}}$ (EM) i k_2^{des} (NELM) prikazan višestrukom linearnom regresijom

Tablica 35. Procijenjeni parametri sa standardnim odstupanjima i statističkim indeksima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim ravnotežnim Freundlich-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 36. Procijenjeni parametri sa standardnim odstupanjima i statističkim indeksima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim ravnotežnim Langmuir-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 37. Procijenjeni parametri sa standardnim odstupanjima i statističkim indeksima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim ravnotežnim Temkin-ovim modelom. Eksperimentalne vrijednosti izražene su kao srednja vrijednost tri mjerenja sa standardnim odstupanjima

Tablica 38. Vrijednosti koeficijenata raspodjele organskog ugljika (KOC), Gibbsove slobodne energije (ΔG) i koeficijenti histereze (H i λ) sa standardnim odstupanjima za ravnotežne procese sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4)

Tablica 39. Matrična korelacija svojstava tla i parametara dobivenih Freundlich-ovim modelom za sorpciju i desorpciju acetamiprida u analiziranim tlima (S1 – S4). Podebljani brojevi označavaju statistički značajne korelacije pri $p < 0,05$

Tablica 40. Matrična korelacija svojstava tla i parametara dobivenih Freundlich-ovim modelom za sorpciju i desorpciju imidakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4). Podebljani brojevi označavaju statistički značajne korelacije pri $p < 0,05$

Tablica 41. Matrična korelacija svojstava tla i parametara dobivenih Freundlich-ovim modelom za sorpciju i desorpciju tiakloprida u analiziranim tlima (S1 – S4). Podebljani brojevi označavaju statistički značajne korelacije pri $p < 0,05$

Tablica 42. Rezultati analize glavnih komponenti (PCA) fizikalnih i kemijskih svojstava tala i procijenjenih parametara ravnotežnih procesa sorpcije/desorpcije acetamiprida, imidakloprida i tiakloprida u ispitivanim tlima (S1 – S4) dobiveni nelinearnim Freundlich-ovim modelom. Doprinos varijabli u ukupnoj varijabilnosti prikazan je s četiri glavne komponente (PC1 – PC4) i vrijednostima svojstvenih vektora

Tablica 43. Utjecaj fizikalno-kemijskih svojstava tla: kapaciteta kationske izmjene (KIK), sadržaja huminskih kiselina (OC(Hum.kis.)) i omjera H/C na procijenjene parametre sorpcije/desorpcije: K_F^{sor} , K_F^{des} , $1/n^{sor}$ i $1/n^{des}$ prikazan višestrukom linearnom regresijom

ŽIVOTOPIS

Primjena matematičkog modeliranja u procjeni sorpcijskog i desorpcijskog kapaciteta neonikotinoidnih insekticida u poljoprivrednim tlima

EUROPEAN
CURRICULUM VITAE
FORMAT



OSOBNJE OBAVIJESTI

Ime SINČIĆ MODRIĆ, GORDANA
Adresa Lukovići 25, HR-51000, RIJEKA
Telefon +385 (51) 35 87 77
E-pošta gordana.gmodric@gmail.com

Nacionalnost Hrvatska
Državljanstvo Hrvatsko
Datum rođenja 06. rujna 1972.

RADNO ISKUSTVO

- Datum (od – do) 2005 – danas
- Naziv i sjedište tvrtke zaposlenja Nastavni zavod za javno zdravstvo PGŽ
- Vrsta posla ili područje Zajedničke analitičke tehnike
Odsjek za zrak i radni okoliš
- Zanimanje i položaj koji obnaša Analitičar na ionskoj kromatografiji
Stručni suradnik na odsjeku za zrak i radni okoliš
Kontinuirano ispitivanje onečišćenja zraka (imisija) na području Primorsko-goranske županije
Povremeno ispitivanje imisijskih koncentracija polutanata prema zahtjevima kupaca i/ili u incidentnim situacijama
Izdaje izvješća o izmjerenim emisijama onečišćujućih tvari u zrak, u suradnji sa subjektom koji vrši mjerenja
Sudjeluje u izradi planova, elaborata i izvještaja o kakvoći zraka bilo cjelovitih ili kao dijela većih studija
Izrađuje dokumente sustava upravljanja, primjenjuje uspostavljenu dokumentaciju sustava upravljanja
Vrednuje metode ispitivanja, utvrđuje prikladnost metode ispitivanja za namijenjenu svrhu tako što provodi verifikaciju, validaciju te procjenjuje mjernu nesigurnost.
Provodi ispitivanja primjenom najsloženijih analitičkih metoda, provodi unutarnju i vanjsku kontrolu kvalitete rezultata ispitivanja, evidentira nesukladnosti te provodi popravne radnje.
Sastavlja ponude i provodi javno-zdravstvene programe.
Provodi edukaciju i procjenu zdravstvena stanja i stanja okoliša.
- Osnovne aktivnosti i odgovornosti

Sudjeluje u stručnim i znanstvenim projektima i posebnim istraživanjima.

Predstavnik za kvalitetu na Odsjeku za kontrolu zraka i radni okoliš.

Odgovorna osoba za rad s opasnim kemikalijama na Odsjeku za kontrolu zraka i radnog okoliša.

Odgovorna osoba za praćenje održavanja električne instalacije u skladištu otrova i kemikalija.

- Datum (od – do) 1998 – 2005
- Naziv i sjedište tvrtke zaposlenja Medicinski fakultet Sveučilište u Rijeci
Zavod za kemiju i biokemiju
Vježbe iz fizikalne kemije
- Vrsta posla ili područje Sudjelovanje u nastavi, te u znanstveno istraživačkim projektima
- Zanimanje i položaj koji obnaša Suradnik na vježbama iz fizikalne kemije
- Osnovne aktivnosti i odgovornosti Sudjelovanje u pripremi i izvođenju vježbi iz fizikalne kemije.

ŠKOLOVANJE I IZOBRAZBA

- Datum (od – do) 2013 -
- Naziv i vrsta obrazovne ustanove Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci,
Poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij
Zdravstveno i ekološko inženjerstvo
- Osnovni predmet /zanimanje
- Naslov postignut obrazovanjem
- Stupanj nacionalne kvalifikacije (ako postoji)
- Datum (od – do) 1991-1995
- Naziv i vrsta obrazovne ustanove Medicinski fakultet, Sveučilište u Rijeci, Dodiplomski studij
- Osnovni predmet /zanimanje Sanitarno inženjerstvo
- Naslov postignut obrazovanjem dipl. san. ing.
- Stupanj nacionalne kvalifikacije VSS (ako postoji)
- Datum (od – do) 1987-1991
- Naziv i vrsta obrazovne ustanove CUO za KUZ Mirko Lenac
- Osnovni predmet /zanimanje Medicinsko laboratorijska dijagnostika
- Naslov postignut obrazovanjem medicinsko laboratorijski tehničar
- Stupanj nacionalne kvalifikacije SSS (ako postoji)

OSOBNOSTNE VJEŠTINE I SPOSOBNOSTI

Stechene radom/životom, karijerom, a koje nisu potkrijepljene potvrdama i diplomama.

MATERINJI JEZIK

Hrvatski jezik

DRUGI JEZICI

ENGLESKI JEZIK

- sposobnost čitanja
- sposobnost pisanja
- sposobnost usmenog izražavanja

samostalna uporaba (B2-samostalna razina)
samostalna uporaba (B2-samostalna razina)
samostalna uporaba (B2-samostalna razina)

TALIJANSKI JEZIK

- sposobnost čitanja
- sposobnost pisanja
- sposobnost usmenog izražavanja

samostalna uporaba (B2-samostalna razina)
samostalna uporaba (B2-samostalna razina)
samostalna uporaba (B2-samostalna razina)

SOCIJALNE VJEŠTINE I SPOSOBNOSTI

Življenje i rad s drugim ljudima u višekulturnim okolinama gdje je značajna komunikacija, gdje je timski rad osnova (npr. u kulturnim ili sportskim aktivnostima).

Član Hrvatske udruge za sanitarno inženjerstvo-
Komore sanitarnih inženjera i tehničara

Sklonost timskom radu

Razvijene komunikacijske vještine stečene prilikom izvođenja laboratorijskih vježbi za studente sanitarnog inženjerstva.

Volja za učenje od drugih i s drugima.

ORGANIZACIJSKE VJEŠTINE I SPOSOBNOSTI

Npr. koordinacija i upravljanje osobljem, projektima, financijama; na poslu, u dragovoljnom radu (npr. u kulturi i sportu) i kod kuće, itd.

Vještine vođenja, upravljanja, te organizacije poslova.
Sposobnost analitičkog razmišljanja, i pronalaženja najoptimalnijih rješenja.
Pouzdanost i odgovornost u radu.
Dobro razvijene koordinacijske sposobnosti pri radu u epidemiološkoj službi s ciljem sprečavanja širenja COVID-19 pandemije.

TEHNIČKE VJEŠTINE I SPOSOBNOSTI

S računalima, posebnim vrstama opreme, strojeva, itd.

Iskustvo rada s tehnikama ionske kromatografije, plinske kromatografije, spektrometrije.
Napredno poznavanje Microsoft Office TM alata (Word TM, Excel TM, Power Point TM). Osnovno poznavanje aplikacija grafičkog dizajna (Photoshop TM). Iskustvo statističke analize s paketom STATISTICA.
Pretraživanje i korištenje znanstvenih baza podataka i znanstvenih web aplikacija.

UMJETNIČKE VJEŠTINE I
SPOSOBNOSTI

Glazba, pisanje, dizajn, itd.

Završena osnovna glazbena škola sviranja harmonike

DRUGE VJEŠTINE I
SPOSOBNOSTI

*Sposobnosti koje nisu gore
navedene.*

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima

1. Sinčić Modrić, Gordana; Marinić, Jelena; Karleuša, Romano; Dubrović, Igor; Kosobucki, Przemysław; Broznić, Dalibor. - Those That Remain Caught in the "Organic Matter Trap": Sorption/Desorption Study for Levelling the Fate of Selected Neonicotinoids; International Journal of Molecular Sciences 2024, 25 (11), 5700 (članak znanstveni).
2. Sinčić Modrić, Gordana; Petković Didović, Mirna; Dubrović, Igor; Žurga, Paula; Broznić, Dalibor. - Those That Remain: Sorption/Desorption Behaviour and Kinetics of the Neonicotinoids Still in Use; International Journal of Molecular Sciences 2023, 24 (7); 6548 (članak, znanstveni).
3. Varljen, Jadranka; Batičić, Lara; Sinčić-Modrić, Gordana; Varljen, Neven; Kapović, Miljenko. - Liver and Muscle Tissue Fatty Acid Composition of the Lipid Fractions of *Diplodus vulgaris* from the North Adriatic Sea, Croatia; Journal of food lipids 12 (2005), 4; 286-298 (članak, znanstveni).
4. Varljen, Jadranka; Batičić, Lara; Sinčić-Modrić, Gordana; Obersnel, Vojko; Kapović, Miljenko. - Composition and Seasonal Variation of Fatty Acids of *Diplodus vulgaris* L. from the Adriatic Sea; Journal of the American Oil Chemists' Society 81 (2004), 8; 759-763 (članak, znanstveni).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Batičić, Lara; Varljen, Jadranka; Sinčić-Modrić, Gordana; Obersnel, Vojko; Kapović, Miljenko. - Influence of Pollution on Lipid Content and Fatty Acid Composition of *Diplodus vulgaris*, L. from the Adriatic Sea; Chemistry and physics of lipids 130 (2004), 1; 54-54 (kongresno priopćenje, znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. Valić, Srećko; Sinčić-Modrić, Gordana; Klepac, Damir; Dubrović, Igor. - Elektroliti i njihove otopine; XIX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 24. 04. 2005. - 27. 04. 2005., Opatija, Hrvatska, Knjiga sažetaka (2005) (demonstracija, domaća recenzija, sažetak, stručni).
2. Varljen, Jadranka; Batičić, Lara; Sinčić-Modrić, Gordana; Varljen, Neven; Kapović, Miljenko. - Neutral

and polar lipid fractions fatty acid compositions of *Diplodus vulgaris* liver and muscle tissue; XIX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, 24. 04. 2005 - 27. 04. 2005., Opatija, Hrvatska, Kemija u industriji, 2005. 269-269. (poster, domaća recenzija, sažetak, znanstveni).

3. Varljen, Jadranka; Batičić, Lara; Sinčić-Modrić, Gordana; Varljen, Neven; Kapović, Miljenko. - Fatty Acid Compositions of Neutral and Polar Lipid Fractions from the Liver of the White Seabream, *Diplodus sargus*, L.; Abstracts of the 26th world congress of the international society for fat research (ISF). AOCS, 2005. 28-28 (poster, međunarodna recenzija, sažetak, znanstveni).

4. Varljen, Jadranka; Batičić, Lara; Sinčić-Modrić, Gordana; Obersnel, Vojko; Kapović, Miljenko. - Fatty Acid Composition of *Diplodus vulgaris* L. from the Kvarner Bay, North Adriatic Sea; Book of abstracts of the 2nd Central European Meeting and 5th Croatian Congress of Food Technologists, Biotechnologists, and Nutritionists, 17. 10. 2004 - 20. 10. 2004., Opatija, Hrvatska, Knjiga sažetaka 2004., 154-154

Radionice i seminari:

1. Validacija analitičkih metoda, Zagreb, prosinac 2005.
2. Iskustva laboratorija u primjeni HRN EN ISO/IEC 17025, Rijeka, svibanj 2006.
3. Obuka za rad na Mikrovagi XPE206DR/M, Rijeka, listopad 2017.
4. Iskustva laboratorija u primjeni HRN EN ISO/IEC 17025:2017, Rijeka, svibanj 2018.
5. Vrednovanje mjerne nesigurnosti, Rijeka, travanj 2019.

Škole:

1. IX. International school of Ion Chromatography, Primošten, listopad 2006.

Simpoziji

1. 4th International Symposium Health for All, Rijeka, svibanj 2016.
2. Stručni skup: Svjetlosno onečišćenje svuda oko nas, Rijeka, prosinac 2017.

Kongres

4. Kongres sanitarne profesije s međunarodnim sudjelovanjem, 19.-21.10.2023., Biograd na moru
Sinčić Modrić, Gordana; Petković Didović, Mirna; Dubrović, Igor; Žurga, Paula; Broznić, Dalibor. . – Ponašanje neonikotinoidnih insekticida u tlu; 4. kongres sanitarne profesije s međunarodnim sudjelovanjem -

Zbornik sažetaka, Broznić, Dalibor (ur.). Rijeka: Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, 2023. 63-64
Karleuša, Romano; Sinčić Modrić, Gordana; Broznić, Dalibor, – Acetamiprid: novo rješenje ili novi problem u hrvatskoj poljoprivredi; 4. kongres sanitarne profesije s međunarodnim sudjelovanjem - Zbornik sažetaka, Broznić, Dalibor (ur.). Rijeka: Medicinski fakultet Sveučilišta u Rijeci, 2023. 61-62

VOZAČKA DOZVOLA

B kategorija

DODATNE OBAVIJESTI

Udana, majka troje djece.

Gordana Sinčić Modrić, dipl.sanit.ing