

# Utjecaj organske tvari na sorpciju memantina, cefdinira i prazikvantela

---

Prskalo, Helena

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:379707>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-17**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE  
PRIMIENJENA KEMIJA

Helena Prskalo

UTJECAJ ORGANSKE TVARI NA SORPCIJU MEMANTINA,  
CEFDINIRA I PRAZIKVANTELA

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof.dr.sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Članovi ispitnog povjerenstva:

Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

Izv. prof. dr. sc. Šime Ukić

Dr. sc. Petar Kassal, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2018.

Ovaj rad je financirala Hrvatska zaklada za znanost projektom IP-2014-09-2353.



Rad je izrađen na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu akademske godine 2017./2018. pod mentorstvom prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović.

## Sažetak

### *Utjecaj organske tvari na sorpciju memantina, cefdinira i prazikvantela*

Farmaceutici su poznati po svojem velikom djelovanju i primjeni u liječenju i suzbijanju različitih bolesti, ali su prepoznati kao i nova vrsta zagađivala. Stoga je svrha ovog rada istražiti utjecaj organske tvari, kao jednog od parametara koji utječu na vezanje tvari na čvrstu fazu, na sorpciju triju različitih farmaceutika, u ovom slučaju memantina, cefdinira i prazikvantela na pet različitih vrsta tala i sedimenata s područja Hrvatske. Pomoću modela sorpcijskih izotermi opisani su afiniteti ispitivanih farmaceutika prema sorpciji preko pripadajućih konstanti. Linearni model sorpcijskih izotermi pokazao se najboljim, a njegov koeficijent raspodjele ( $K_d$ ) pri sorpciji sva tri farmaceutika (memantina, cefdinira i prazikvantela) raste povećanjem udjela organske tvari. Također, koeficijent raspodjele temeljen na udjelu organskog ugljika ( $K_{oc}$ ), koji se preporučuje u opisivanju ponašanja farmaceutika u okolišu, pokazuje istu ovisnost.

**Ključne riječi:** *sorpcija, memantin, cefdinir, prazikvantel, organska tvar, konstanta raspodjele*

## Abstract

### *Effect of organic matter on sorption of memantine, cefdinir and praziquantel*

Pharmaceuticals are known for their great effect and application in the treatment and suppression of various diseases. However, they are recognized as a new type of pollutant. Therefore, the purpose of this paper is to investigate the influence of organic matter, as one of the parameters affecting the binding of the substance to a solid phase, to the sorption of three different pharmaceuticals (more specifically: memantine, cefdinir and praziquantel) in five different types of soil and sediments from Croatia. Using the sorption isotherms model, the affinities of the investigated pharmaceuticals are described by sorption through the corresponding constants. The linear model of sorption isotherms proved to be the best, and its distribution coefficient ( $K_d$ ) at sorption all three pharmaceuticals (memantine, cefdinir and praziquantel) increased by increasing the proportion of organic matter. Furthermore, the organic carbon-normalised partition coefficient ( $K_{oc}$ ), which is recommended in describing the behavior of the pharmaceuticals in the environment, shows the same dependency.

**Key words:** *sorption, memantine, cefdinir, praziquantel, organic matter, distribution coefficient*

## Sadržaj

1. Uvod .....	6
2. Opći dio.....	7
2.1. Farmaceutici .....	7
2.1.1. Memantin .....	7
2.1.2. Cefdinir .....	8
2.1.3. Prazikvantel .....	9
2.1.4. Farmaceutici u okolišu[9] .....	10
2.2. Tla Hrvatske [10].....	12
2.3. Sediment .....	12
2.4. Sorpcija [12].....	13
2.4.1. Modeli sorpcijskih izoterma [13].....	14
2.4.2. Utjecaj organske faze tla i sedimenta na sorpciju .....	19
3. Eksperimentalni dio.....	21
3.1. Materijali .....	21
3.1.1. Kemikalije .....	21
3.1.2. Uzorci tla i sedimenta .....	21
3.2. Instrumenti .....	24
3.2.1. Laboratorijska vaga .....	24
3.2.2. Mućkalica.....	24
3.2.3. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC).....	25
3.3. Metode rada.....	26
3.3.1. Priprema otopina.....	26
3.3.2. Priprema uzoraka tla i sedimenta .....	27
3.3.3. Analiza uzoraka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC) .	27
4. Rezultati i rasprava .....	31
5. Zaključak .....	50
6. Literatura .....	51

## 1. Uvod

Najnovija istraživanja sve više ispituju i povezuju štetni utjecaj raznih kemijskih spojeva na okoliš. Tako farmaceutici pripadaju skupini „novih zagađivala“, skupini spojeva koja dosad nije bila značajna sve dok se nije otkrila njihova potencijalna opasnost za ekosustav. Farmaceutici su prisutni u niskim koncentracijama, ali njihov stalan unos u okoliš može uzrokovati povećanje njihove koncentracije što može dovesti do negativnih učinaka na kopnene i vodene organizme. Kada se ispituje sudbina i ponašanje farmaceutika u okolišu, najvažniju ulogu igraju njihova fizikalno-kemijska svojstva kao što su koeficijent razdiobe oktanol-voda ( $K_{ow}$ ), konstanta razdiobe ( $K_d$ ) i koeficijent razdiobe na organski ugljik ( $K_{oc}$ ) kojima se određuje sorpcija farmaceutika na tlo i sediment. Sorpcija je kompleksan proces u kojem se tvar raspodjeljuje između vodene i čvrste faze, na koju, osim fizikalno-kemijskih svojstava, utječu i vrsta matice, to jest udio organske tvari i minerala, kao i uvjeti okoliša (temperatura i pH). Aktivnost farmaceutika u okolišu ovisit će o njihovom vezanju na čvrstu fazu. Ako je sorpcija intenzivna, farmaceutik je na taj način inaktiviran, s druge strane, ako je sorpcija slaba, postoji velika mogućnost njegovog daljnjeg prijenosa u podzemne i površinske vode.

## **2. Opći dio**

### **2.1. Farmaceutici**

Farmaceutici predstavljaju jednu od glavnih skupina zagađivača koji imaju veliku primjenu i konzumaciju diljem svijeta. Neželjeni učinci farmaceutika prepoznati su kao značajan problem u kemiji okoliša te su kao takvi postali važna tema novih istraživanja. [1] Farmaceutike se općenito može definirati kao kemijske spojeve namijenjene za liječenje i sprječavanje bolesti kod ljudi i životinja te tvari za uspješniji razvoj životinja.

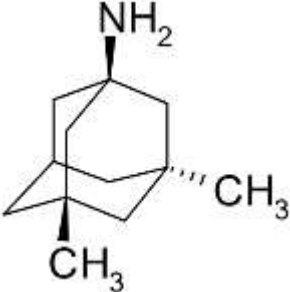
Farmaceutici mogu biti biljnog ili životinjskog podrijetla ili pak mogu nastati sintezom organskih ili anorganskih spojeva. Za njih mora biti znanstveno utvrđeno da njihova odgovarajuća količina na određen način može biti primjenjena u suzbijanju, otkrivanju, olakšavanju, ublažavanju ili liječenju bolesti ili simptoma bolesti kod ljudi i životinja. Mogu se podijeliti prema načinu proizvodnje, podrijetlu djelatne tvari, jačini djelovanja, načinu primjene, načinu izdavanja, djelovanju i zakonskim odredbama o autorskim pravima. Najzanimljivija je podjela prema djelovanju, to jest terapijskoj upotrebi koja sadrži trinaest skupina. U te skupine pripadaju farmaceutici koji utječu na probavni sustav, krv i krvotvorne organe, krvožilni sustav, kožu, mokraćno-spolni sustav, koštano-mišićni sustav, živčani sustav, dišni sustav i osjetila, ali s druge strane ovdje se ubrajaju i spolni hormoni, kao i ostali sustavni hormoni, također, farmaceutici za liječenje sustavnih infekcija i zloćudnih bolesti te infekcija uzrokovanih parazitima. Svaka skupina sastoji se od nekoliko glavnih skupina koje su građene od nekoliko podskupina. [2]

#### **2.1.1. Memantin**

Memantin je aminoadamantni derivat koji je prvi put sintetiziran 1968. godine. Prvo je predloženo da bi memantin mogao biti koristan u liječenju simptoma Parkinsonove bolesti. Međutim, bilo je nedovoljno dokaza koji bi potvrdili tu tvrdnju, ali su zato mnoga klinička istraživanja pokazala veliku učinkovitost memantina pri liječenju Alzheimerove bolesti. Često se naziva N-metil-D-aspartatskim receptorskim antagonistom koji smanjuje nenormalnu aktivnost glutamatne neurotransmisije kako bi se poboljšalo učenje i pamćenje. [3]



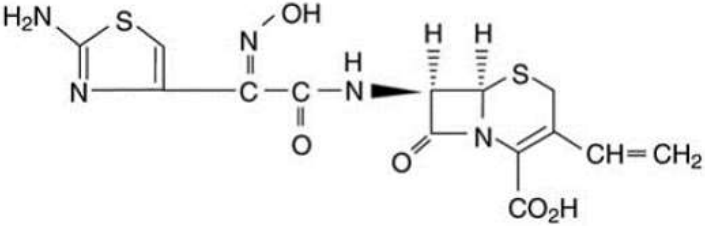
**Tablica 1.**Fizikalno-kemijska svojstva memantina [4]

Spoj	Memantin
Naziv prema IUPAC-u	3, 5 – dimetiladamantan -1-amin
Molekulska formula	$C_{12}H_{21}N$
Strukturna formula	
Molekulska masa	179, 307 g/ mol
Talište	258 °C
Konstanta disocijacije	$pK_k = 10,7$
$\log K_{ow}$	3,28

### 2.1.2. Cefdinir

Cefdinir je vrsta antibiotika koja se koristi u liječenju velikog broja bakterijskih infekcija koja mogu uključivati upalu pluća, sinusitis, bronhitis, upalu grla, infekciju srednjeg uha ili nekakvo kožno oboljenje. Pripada skupini antibiotika pod nazivom cefalosporini, a njegovo djelovanje temelji se na ubijanju bakterija ili sprječavanju rasta bakterija. [5]

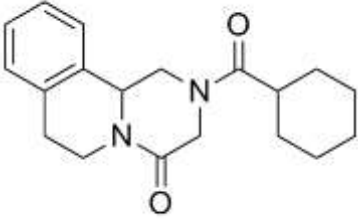
**Tablica 2.**Fizikalno-kemijska svojstva cefdinira [6]

Spoj	Cefdinir
Naziv prema IUPAC-u	(6R,7R)-7-[[[(2Z)-2-(2-amino-1,3-thiazol-4-yl)-2-hydroxyiminoacetyl]amino]-3-ethenyl-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene-2-carboxylic acid
Molekulska formula	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>5</sub> O <sub>5</sub> S <sub>2</sub>
Strukturna formula	 The image shows the chemical structure of Cefdinir. It consists of a 2-amino-1,3-thiazol-4-yl group connected via a hydroxyiminoacetyl bridge to the 7-position of a 6R,7R-8-oxo-5-thia-1-azabicyclo[4.2.0]oct-2-ene core. The core also features a vinyl group at the 3-position and a carboxylic acid group at the 2-position. Stereochemistry is indicated with wedges and dashes at the 6 and 7 positions.
Molekulska masa	395, 408 g/mol
Talište	170 °C
Konstanta disocijacije	pK <sub>k</sub> =9,70
log K <sub>ow</sub>	-

### 2.1.3. Prazikvantel

Prazikvantel je visoko učinkoviti antihelmintik širokog spektra koji služi kao lijek protiv metilja i trakavica. Najčešće je korišten za liječenje šistosomijaze (bilharcioza). [7] Prazikvantel radi na principu uzrokovanja grčeva i paralize mišića nametnika. Paralizu prati, a vjerojatno i uzrokuje brzi napad kalcijeva kationa, Ca<sup>2+</sup> u unutrašnjosti krvnog metilja Schistosoma. Zanimljivost u vezi prazikvantela je ta što je relativno nedjelotvoran kod neodraslih Schistosoma. [8]

**Tablica 3.**Fizikalno-kemijska svojstva prazikvantela [7]

Spoj	Prazikvantel
Naziv prema IUPAC-u	2-(cyclohexanecarbonyl)-3,6,7,11b-tetrahydro-1H-pyrazino[2,1-a]isoquinolin-4-one
Molekulska formula	$C_{19}H_{24}N_2O_2$
Strukturna formula	
Molekulska masa	312, 413 g/mol
Talište	136 °C
Konstanta disocijacije	-
$\log K_{ow}$	2,42

#### 2.1.4. Farmaceutici u okolišu [9]

U farmaceutike se ubrajaju različite vrste lijekova i dodataka prehrani koji se koriste u medicini i veterini. Umjereno su topljivi i lipofilni kako bi mogli biti bioraspoloživi i biološki aktivni. Pripadaju skupini „novih zagađivala“ i to skupini mikrozagađivala jer su u vodenim medijima prisutni u mikrogramskim ili nanogramskim koncentracijama.

Primjenom lijeka u ljudskom organizmu dolazi do različitih metaboličkih procesa pri čemu nastaju metaboliti koji su često polarniji od početnog spoja, a samim time topljiviji i na taj način otrovniji od polazne tvari. Prvo primjenom, a zatim izlučivanjem, farmaceutici dospijevaju u komunalne otpadne vode. Ovisno o učinkovitosti uređaja za obradu otpadnih voda i metodi te vrsti farmaceutika, farmaceutski aktivne tvari ulaze u okoliš. Ako farmaceutik pokazuje tendenciju za sorpciju na čvrstu matricu, doći će do njegovog akumuliranja u tlu i sedimentu, dok topljivije tvari ostaju u površinskim i podzemnim

vodama. Drugi način kako farmaceutici mogu dospjeti u okoliš je nepropisno odlaganje neiskorištenih lijekova koji potječu iz bolnica ili farme na kojima se koriste razni antibiotici za liječenje i prevenciju bolesti kod životinja ili dodataka hrani zbog boljeg rasta i razvoja životinja. Korištenjem stajskog gnojiva, antibiotici mogu doći u dodir s poljoprivrednim zemljištem, a ispiranjem zemljišta i do podzemnih voda. Farmaceutska industrija se može, također, smatrati izvorom zagađenja voda, iako su gubici proizvodnih pogona vrlo mali, ali se svejedno ubrajaju u zagađenja.

Vrlo niska koncentracija farmaceutika u okolišu može dovesti do neželjenog djelovanja na ljude i vodene organizme. Problem zastupljenosti farmaceutika u okolišu uključuje poremećaje fizioloških procesa i reproduktivne funkcije organizama, dolazi do razvoja rezistentnih bakterija te neke aktivne farmaceutske tvari postaju još toksičnije.

## **2.2. Tla Hrvatske [10]**

Tlo je rastresiti površinski sloj Zemlje koji je nastao sporim raspadanjem i trošenjem stijena litosfere. Čimbenici koji utječu na njegovo stvaranje su: sastav stijena, klimatski elementi, voda, životinjski svijet i čovjek. Humus je tamni i najplodniji dio tla, a nastaje utjecajem bakterija na biljne i životinjske ostatke u tlu.

Tla u Republici Hrvatskoj vrlo su različita, a razlog tome je različitost stijenske podloge, klimatskih obilježja i vegetacijskog pokrova. Tla u panonskoj i peripanonskoj Hrvatskoj najvrjednija su poljoprivredna područja zbog povoljnog odnosa temperatura i količina padalina, pogodnih reljefnih obilježja te vrlo plodnog tla. U nizinskoj Hrvatskoj najvažnije tlo je crnica, tlo koje je bogato humusom i obogaćeno kisikom, porozno i relativno lako obradivo. Močvarne crnice i aluvijalna tla različite plodnosti mogu se naći na prostorima uz velike rijeke, a isprane crnice na gorjima panonskog i peripanonskog područja koje su manje kakvoće zbog ispranog gornjeg sloja humusa zbog obilnijih padalina. Također, za nizinski dio karakteristična su i smeđa tla koja se koriste u poljoprivrednoj proizvodnji, ali čovjek na njih ima puno veći utjecaj, osobito pri prihrani zasijanih kultura koristeći umjetna gnojiva. Tla primorske Hrvatske siromašna su humusom jer su određena vapnenačkom podlogom i sredozemnom klimom. Karakteristično tlo ovog područja je crvenica čija boja dolazi od oksida željeza i aluminija. Područje gorske Hrvatske karakterizirano je različitim vrstama ispranih tala koji se još nazivaju podzoli. Takva tla su kisela s malo humusa koja su nastala na nagnutim terenima zbog jakog ispiranja. Iako su siromašna humusom, takvo tlo pogodno je za rast šuma, a poljoprivreda je moguća samo uz veliku gnojidbu i dodavanjem mineralnih sastojaka.

## **2.3. Sediment**

Sediment je materijal u čvrstom stanju koji je nošen i istaložen na novoj lokaciji. Može se sastojati od stijena ili minerala, ali i od ostataka biljaka i uginulih životinja. Veličina sedimenta je raznolika, može biti veličine zrna pijeska ili veličine velikog kamena. Sediment je nošen s jednog mjesta na drugi procesom erozije. Erozija je seljenje, premještanje dijelova stijenja ili tla, zemlje kroz vodu, led ili zrak. Voda može nositi i putem ispirati sediment, kao što je šljunak, i nositi ga iz potoka preko rijeke čak do njezine delte. Delte rijeka, obale i dna rijeka su vrlo uobičajena područja za akumulaciju sedimenta. Sediment može biti zamrznut u

ledenjacima, a taloži se na različitim mjestima trošenjem leda ili njegovim otapanjem. Sediment je vrlo važan jer obogaćuje tlo hranjivim tvarima. Područja bogata sedimentom su vrlo često i bogata raznolikim biljnim i životinjskim vrstama. Milijunima godina slojevi sedimenta mogu se nakupljati i očvrnuti te stvoriti stijene. [11] Sedimentne stijene čine više od 95% Hrvatske. Veći dio prekrivaju sedimenti kao što su vapnenci i dolomiti, a klasični sedimenti kao što su konglomerati, lapori i pješčenjaci zauzimaju manja područja. Sediment je gradio dinarski prostor i dijelove gromadnih gorja panonsko-peripanonske Hrvatske, ali i niže dijelove kontinentalne Hrvatske. [10]

## **2.4. Sorpcija [12]**

Sorpcija je proces akumuliranja čestica iz susjedne faze, koja može biti tekuća ili plinovita, na površinu čvrste faze kao posljedica djelovanja privlačnih sila između čestica koje se nalaze na čvrstoj površini i onih iz susjedne faze. Suprotni proces od sorpcije je desorpcija. Dva osnovna pojma za razumijevanje sorpcije su: sorbens i sorbat. Sorbens je najčešće čvrsta faza na kojoj je odvija sorpcija, a sorbat je tvar koja pokazuje afinitet za sorpciju na čvrstu fazu. Sorpcija kao površinski fenomen ovisi o nekoliko čimbenika. Prvenstveno ovisi o vrsti sorbensa i njegovoj površini. Svaka krutina potencijalno može biti sorbens, ali je važan karakter njegove površine. Ona može biti polarna ili nepolarna, tako će se, na primjer, polarna tvar jače sorbirati na polarni sorbens, s druge strane može biti porozna ili neporozna kao i glatka ili hrapava. Važnu ulogu igra i tvar koja se sorbira i njezina topljivost jer ako joj je topljivost manja, sorpcija će biti bolja jer joj veze s otapalom nisu toliko jake. Dva značajna parametra koja, također, utječu na sorpciju su temperatura i pH otopine. Sorpcija se uvijek smanjuje povećanjem temperature jer je sorpcija egzotermni proces. Sorpcija se dijeli na: fizikalnu sorpciju, kemisorpciju i elektrostatsku sorpciju. Fizikalna sorpcija posljedica je van der Waalsovih privlačnih sila koje karakterizira slaba energija veze, ali je sam proces vrlo brz i dolazi do uspostave dinamičke ravnoteže u kojem su procesi sorpcije i desorpcije u ravnoteži. S druge strane, kemisorpcija je nepovratni proces zbog stvaranja jakih kemijskih veza (kovalentne veze) između sorbensa i sorbata te su energetske efekte vrlo velike, a proces je vremenski vrlo spor jer može trajati satima ili danima. Elektrostatska sorpcija naziva se još i ionska, a rezultirana je elektrostatskim privlačenjima.

### 2.4.1. Modeli sorpcijskih izotermi [13]

Sorpcijske izoterme su vrste krivulja kojima se može opisati fenomen prevladavajućeg procesa zadržavanja, oslobađanja ili pokretljivosti tvari (čestica) iz vodenog poroznog medija ili vodenog okoliša na čvrstu fazu uz konstantu temperaturu i pH. Sorpcijska ravnoteža, kao odnos između sorbirane količine tvari i ostatka u otopini, je uspostavljena kada je sorbat, tvar koja se sorbira, povezana dovoljno vrijeme sa sorbensom, gdje je koncentracija sorbirane tvari iz otopine u dinamičkoj ravnoteži s koncentracijom nesorbirane tvari u ostalom dijelu otopine. Karakteristično je da matematičke koleracije, koje imaju važnu ulogu u analizi, modeliranju i primjeni sorpcijskih sustava, najčešće opisuju grafički prikazujući ovisnost čvrste faze o preostaloj koncentraciji. Dobiveni fizikalno-kemijski parametri zajedno s termodinamičkim pretpostavkama mogu pružiti uvid u sorpcijski mehanizam, površinska svojstva kao i stupanj afiniteta sorbensa.

#### 2.4.1.1. Linearna sorpcijska izoterma [14]

Linearna izoterma najjednostavniji je model za procjenu sorpcijskog ponašanja tvari koja se može sorbirati na čvrstu površinu ili ostati otopljena u otopini. Ovaj model slaže se s Henryjevim zakonom pri niskim koncentracijama, a može se izraziti jednadžbom:

$$q_e = K_d * C_e$$

$q_e$  – ravnotežni sorpcijski kapacitet (mg/g)

$C_e$  – ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L)

$K_d$  – koeficijent raspodjele (mL/g)

Koeficijent raspodjele ( $K_d$ ) je omjer između ravnotežnih koncentracija tvari koja se sorbirala i ostatka u otopini.

#### 2.4.1.2. Freundlichova sorpcijska izoterma

Freundlichova izoterma je prvi odnos koji opisuje neidealne i reverzibilne sorpcije koje nisu ogranične na stvaranje monosloja. Dvoparametarska je izoterma koja je empirijski postavljena, a može biti primijenjena na višeslojnu sorpciju s nejednolikom raspodjelom sorpcijske energije i afiniteta preko heterogene površine. U današnje vrijeme Freundlichova

izoterma se široko primjenjuje u heterogenim sustavima, posebno za organske spojeve ili visoko aktivne vrste na aktivnom ugljenu ili molekulskim sitima. Nagib izoterme, koji može biti između 0 i 1, mjera je intenziteta sorpcije. Ako je nagib bliži nuli, površina sustava je heterogenija. S druge strane, ako je nagib izoterme veći od jedan, radi se o kemisorpciji koja podrazumijeva kooperativnu sorpciju. [13]

Jednadžba Freundlichove izoterme glasi:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n}$$

$q_e$  – ravnotežna količina sorbirane tvari (mg/g)

$C_e$  – ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L)

$K_F$  – Freundlichova konstanta koja govori o kapacitetu sorpcije (mg/g)

$n$  – intenzitet sorpcije

Linearni oblik Freundlichove sorpcijske izoterme je:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

#### **2.4.1.3. Langmuirova sorpcijska izoterma**

Langmuirova izoterma prvotno je bila razvijena za opisivanje sorpcije između plinovite i čvrste faze na aktivnom ugljenu te je tradicionalno bila korištena za određivanje količine i razlikovanje izvedbe različitih biosorbensa. Ovakav model pretpostavlja monoslojnu sorpciju do koje može doći samo na točno određenom broju mjesta koji su identični i ekvivalentni i bez lateralnih interakcija i ionskih smetnji između sorbiranih molekula, čak i na susjednim mjestima. Derivacijom, Langmuirova izoterma pokazuje homogenu sorpciju kod koje svaka molekula posjeduje konstantu entalpiju i aktivacijsku energiju sorpcije, bez transmigracije sorbata po površini sorbensa. [13]

Dvoparametarska Langmuirova sorpcijska izoterma može se prikazati sljedećom jednadžbom:

$$q_e = \frac{Q_0 * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e}$$



$q_e$  – ravnotežna količina sorbirane tvari (mg/g)

$C_e$  – ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L)

$Q_0$  – kapacitet maksimalne pokrivenosti monosloja (mg/g)

$K_L$  - Langmuirova konstanta (L/mg)

Linearni oblik Langmuirove sorpcijske izotermeje:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L * Q_0} + \frac{C_e}{Q_0}$$

Langmuirova izoterma može se opisati i bezdimenzijskim faktorom separacije,  $R_L$  koja se koristi za određivanje visine afiniteta sorpcije.

$$R_L = \frac{1}{1 + b * C_0}$$

**Tablica 4.** Vrsta sorpcije ovisna ovrijednosti faktora separacije [15]

Vrijednosti $R_L$	Sorpcija
$R_L > 1$	Nepovoljna
$R_L = 1$	Linearna
$0 < R_L < 1$	Povoljna
$R_L = 0$	Ireverzibilna

#### **2.4.1.4. Dubinin–Radushkevicheva sorpcijska izoterma**

Dubinin – Radushkevicheva izoterma primjenjuje se za opisivanje sorpcijskog mehanizma raspodjele Gaussove energije po heterogenoj površini. Izoterma često daje uspješne rezultate za visoke i srednje vrijednosti koncentracija, ali ne predviđa Henryjev zakon pri niskim tlakovima. Jedinstvena značajka ove izoterme leži u tome što je ovisna o temperaturi što znači da će podaci dobiveni sorpcijom pri različitim temperaturama, koji su prikazani kao funkcija logaritma količine sorbirane tvari o kvadratu potencijalne energije, ležati na istoj krivulji i nazivat će se karakteristična krivulja. [13]

Dvoparametarska Dubinin- Radushkevicheva izoterma može se zapisati kao:

$$q_e = (q_s) * e^{-K_{ad} * \varepsilon^2}$$

u kojoj se  $\varepsilon$  računa prema sljedećoj relaciji:

$$\varepsilon = RT \ln \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right)$$

$q_e$  – ravnotežna količina sorbirane tvari (mg/g)

$C_e$  – ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L)

$q_s$  – teoretski kapacitet sorpcijskog zasićenja (mg/g)

$K_{ad}$  – Dubinin–Radushkevicheva konstanta ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$\varepsilon$  – Dubinin–Radushkevicheva konstanta

$T$  – termodinamička temperatura (K)

$R$  – pliska konstanta (8,314 J/molK)

Linearni oblik Dubinin–Radushkevicheve sorpcijske izoterme:

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - K_{ad} * \varepsilon^2$$

#### **2.4.1.5. Redlich–Petersonova sorpcijska izoterma**

Redlich – Petersonova izoterma nastala je na temelju Freundlichove i Langmuirove izoterme, a u njezinu empirijsku jednadžbu uključena su tri parametra što ju čini troparametarskom sorpcijskom izotermom. Model ima linearnu ovisnost koncentracije u brojniku, a eksponencijalnu funkciju u nazivniku kako bi se prikazala sorpcijska ravnoteža za široki opseg koncentracija te se može primjenjivati i u homogenim i heterogenim sustavima. [13]

Redlich – Petersonova izoterma može se zapisati na sljedeći način:

$$q_e = \frac{K_R * C_e}{1 + a_R * C_e^g}$$

$q_e$  – ravnotežna količina sorbirane tvari (mg/g)

$C_e$  – ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L)

$K_R$  – Redlich–Petersonova sorpcijska konstanta (L/g)

$g$  – Redlich–Petersonov izotermni eksponent

$a_R$  – Redlich–Petersonova sorpcijska konstanta (1/mg)

Linearni oblik Redlich – Petersonove izoterme je:

$$\ln K_R \left( \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$$

#### **2.4.1.6. Jovanovicheva sorpcijska izoterma**

Jovanovichev model ima isti pogled na sorpcijsku površinu poput Langmuirova modela. Ista vrsta aproksimacije vodi do zaključka da se radi o jednoslojnoj sorpciji. Jovanovicheva izoterma prikazuje se sljedećom jednačbom [16]:

$$q_e = q_{\max} (1 - e^{-K_j C_e})$$

čiji linearni oblik glasi:

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - K_j^* C_e$$

$q_e$  – ravnotežna količina sorbirane tvari (mg/g)

$q_{\max}$  – maksimalni kapacitet sorpcije ( mg/g)

$K_j$  – Jovanovicheva konstanta

$C_e$  - ravnotežna koncentracija u otopini (mg/L)

## 2.4.2. Utjecaj organske faze tla i sedimenta na sorpciju

Stupanj sorpcije uglavnom ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima farmaceutika, vrsti čvrste faze, to jest njegovom sadržaju organske tvari i minerala, i uvjetima okoliša u koje se ubrajaju temperatura i pH. Koeficijent raspodjele,  $K_d$ , značajan je indikator sorpcije na čvrstu fazu. Uzimajući u obzir da se vrijednosti koeficijenta raspodjele razlikuju ovisno o količini organskog ugljika, preporučljivo je koristiti koeficijent raspodjele normaliziran udjelom organskog ugljika, kojeg se označava kao  $K_{oc}$ , kako bi se predvidjela sudbina farmaceutika u okolišu. Osim toga, vrijednosti  $K_{oc}$  izvodi se iz koeficijenta raspodjele oktanol-voda,  $K_{ow}$  koja opisuje svojstva lipofilnosti i hidrofobnosti.

Otkako je organska tvar u čvrstim fazama visoko promjenjiva, koristi se pristup uvođenja udjela organskog ugljika u izračun koeficijenta sorpcije. Puno istraživanja pokazalo je da koeficijent raspodjele  $K_d$  za sorpciju pojedinih organskih zagađivalana različite sorbense može biti povezan s organskim sadržajem sorbensa. Ovo opažanje daje definiciju organski normaliziranog koeficijenta raspodjele,  $K_{oc}$ :

$$K_{oc} = \frac{K_d}{\%OC} * 100$$

Moguće je izračunati udio organskog ugljika (OC) preko udjela organske tvari (OM) sljedećim izrazom [14]:

$$\frac{\% OM}{\% OC} = 1,724$$

U jednom istraživanju utjecaja organske tvari na sorpciju farmaceutika sulfametazina [17] nije nađen dosljedan trend za opis sorpcije s povećanjem koncentracije huminskih kiselina. Razlog tome vrlo vjerojatno može biti interakcija organske tvari s čvrstom fazom koja može blokirati pristup farmaceutiku na sorpcijska mjesta čvrste faze ili pak zbog prisustva huminskih kiselina u otopljenom i neotopljenom obliku. Također, količina otopljene organske tvari može uzrokovati da se farmaceutici desorbiraju s čvrste faze što olakšava njihov transport u okoliš. U istom znanstvenom radu u kojem je opisano istraživanje sorpcije sulfametazina, ispitana je i sorpcija tilozina. Očekivalo se da će vrijednosti koeficijenta

raspodjele opadati u prisutnosti organske tvari uslijed rasta topljivosti. Međutim, istraživanje je pokazalo veće vrijednosti koeficijenta raspodjele povećanjem udjela organske tvari. [17] Isti trend odnosno rast sorpcijskog kapaciteta s porastom udjela organskog ugljika je primijećen i u drugom istraživanju sorpcije istog farmaceutika sulfametazina što potvrđuje teoriju da je koeficijent raspodjele proporcionalan udjelu organske tvari u čvrstoj fazi. [14]

### 3. Eksperimentalni dio

#### 3.1. Materijali

##### 3.1.1. Kemikalije

Tijekom izvođenja eksperimentalnog dijela korištene su kemikalije navedene u Tablici 4. Okarakterizirane su čistoćom i proizvođačem.

**Tablica 4.** Kemikalije korištene tijekom eksperimenta

Naziv	Čistoća	Proizvođač
Kalcijev klorid, CaCl <sub>2</sub>	<i>p.a.</i>	POCH, Poljska
Metanol	HPLC	J. T. Baker, Nizozemska
huminska kiselina	tehnička	Sigma-Aldrich, SAD
Memantin	99 %	Pliva, Zagreb, Hrvatska
Cefdinir	≥ 95% (HPLC)	Sigma-Aldrich, SAD
Prazikvantel	>99 %	Genera d.o.o.,
natrijev azid	<i>p.a.</i>	Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska

##### 3.1.2. Uzorci tla i sedimenta

U eksperimentalnom dijelu od materijala uz kemikalije korišteni su i uzorci tla i sedimenta kao sorbensi. Svih pet vrsta tala i sedimenata je s područja Hrvatske, a njihova fizikalno- kemijska svojstva dana su u Tablici 5 i Tablici 6.

**Tablica 5.** Fizikalno–kemijska svojstva ispitivanih tla [18, 19]

	<b>Bruvno</b>	<b>Dolina</b>	<b>Gračac</b>	<b>Josipovac</b>	<b>Ljupina</b>
<b>w(KP), %</b>	45,20	42,00	56,65	38,31	40,40
<b>w(G), %</b>	0,10	0,05	0,05	0,057	0,05
<b>w(P), %</b>	0,15	0,30	0,10	0,16	0,25
<b>w(SP), %</b>	54,55	57,65	43,20	61,47	59,30
<b>pH (u 0,01 M CaCl<sub>2</sub>)</b>	7,09	6,37	7,25	6,00	5,75
<b>Provodnost, <math>\mu</math>S/cm</b>	115,30	149,80	44,60	144,30	111,90
<b>TDS, mg/L</b>	73,79	95,87	28,54	92,40	71,62
<b>w(humus), %</b>	3,48	3,95	1,52	11,59	3,08
<b>w(CaCO<sub>3</sub>), g/kg</b>	94,00	4,38	797,14	0,003	0,63
<b>Zn, <math>\mu</math>g/10 g</b>	8,45	24,08	6,64	384,40	29,50
<b>Cu, <math>\mu</math>g/10 g</b>	16,00	84,00	12,46	231,84	52,53
<b>Fe, <math>\mu</math>g/10 g</b>	202,08	830,45	245,60	3046,90	1439,13
<b>Mn, <math>\mu</math>g/10 g</b>	95,35	351,60	225,68	275,24	379,65

**Tablica 6.** Fizikalno – kemijska svojstva ispitivanih sedimenata [18, 20]

	<b>Glina</b>	<b>Lonja</b>	<b>Pakra</b>	<b>Petrinjčica</b>	<b>Studena</b>
<b>w(KP), %</b>	11,10	14,50	60,35	15,80	33,21
<b>w(G), %</b>	0,05	0,05	0,05	0,05	0,092
<b>w(P), %</b>	0,25	0,25	0,10	0,20	0,24
<b>w(SP), %</b>	88,60	85,20	39,50	83,95	66,45
<b>pH (u 0,01 M CaCl<sub>2</sub>)</b>	6,97	7,19	7,22	7,15	3,92
<b>Provodnost, <math>\mu\text{s/cm}</math></b>	115,50	127,40	141,50	117,20	26,4
<b>TDS, mg/L</b>	73,92	81,54	90,56	75,00	16,9
<b>w(humus), %</b>	3,00	1,35	1,09	2,51	2,77
<b>w(CaCO<sub>3</sub>), g/kg</b>	4,38	86,27	37,51	30,01	0,003
<b>Zn, <math>\mu\text{g}/10\text{ g}</math></b>	57,58	48,65	53,30	22,12	43,90
<b>Cu, <math>\mu\text{g}/10\text{ g}</math></b>	55,44	50,69	47,26	58,95	55,04
<b>Fe, <math>\mu\text{g}/10\text{ g}</math></b>	1160,58	1429,25	1343,00	1067,93	797,05
<b>Mn, <math>\mu\text{g}/10\text{ g}</math></b>	603,93	266,85	443,48	524,63	218,00



## 3.2. Instrumenti

### 3.2.1. Laboratorijska vaga

Vaga je mjerni instrument za mjerenje mase (težine) tvari. Za potrebe eksperimenta korištene su dvije vrste vaga: tehnička i analitička vaga. Tehnička vaga korištena je za vaganje mase uzoraka tla i sedimenta s točnošću  $\pm 0,01$  g, a analitička za vaganje uzoraka huminske kiseline i natrijeva azida s točnošću  $\pm 0,01$  mg.



**Slika 1.** Analitička vaga Mettler Toledo



**Slika 2.** Tehnička vaga Scaltec

### 3.2.2. Mućkalica

Pripremljene otopine uzoraka mućkale su se dvadeset i četiri sata u mućkalici Innova 4080 Incubator Shaker pri temperaturi od  $25^{\circ}\text{C}$ .



**Slika 3.** Mućkalica Innova 4080

### **3.2.3. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)**

Analiza uzoraka memantina, prazikvantela i cefdinira nakon mućkanja s uzorcima tla/sedimenta provedena je na UHPLC Agilent Series 1290 uređaju koji se sastoji od vakuumske degazera, automatskog dodavača uzorka, termostata te binarne pumpe. Za potrebe snimanja uzoraka memantina i cefdinira korištena je Acquity UPLC BEH kolona punjena s C18 sorbansom (Waters) dimenzija 100 x 2,1 mm, i promjera čestica unutar kolone od 1,7  $\mu\text{m}$ . Uzorci prazikvantela snimani su s Agilent SB-C18 kolonom također punjenom s C18 sorbansom (Agilent) dimenzija 50 x 2,1 mm, i promjera čestica unutar kolone od 1,8  $\mu\text{m}$ .

UHPLC uređaj spojen je na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS (Slika 4). Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu.



**Slika 4.**UHPLC Agilent Series 1290

### **3.3. Metode rada**

#### **3.3.1. Priprema otopina**

Otopine farmaceutika pripremaju se tako da se važe određena masa farmaceutika i otapa u 0,01 M otopinom kalcijeva klorida uz mali dodatak metanola (ne veći od 1%), a zatim se razrjeđuju na određene koncentracije.

Prvo se važe 1,00 mg odnosno 0,50 mg farmaceutika (memantina ili cefdinira ili prazikvantela) u 50 mL kako bi se dobila otopina koncentracije 20 mg/L, odnosno 10 mg/L. Iz tako priređenih otopina razrjeđivanjem dobivaju se otopine od 5, 3, 2 i 1 mg/L. Za tako priređene otopine farmaceutika, priprema se i otopina huminske kiseline koncentracije 1 mg/L vaganjem 0,5 mg huminske kiseline te njenim otapanjem u 500 mL 0,01 M otopine kalcijeva klorida. Otapanje huminskih kiselina je uspješnije uz djelovanje ultrazvuka (otopina se kratko stavi u ultrazvučnu kupelj). Također, pH tako pripremljene otopine mora biti 7, ako nije, namješta se dodavanjem nekoliko kapi 0,01 M otopine natrijeve lužine.

Zbog teškog otapanja huminskih kiselina, ne pristupa se pripremanju otopina od 10 i 100 mg/L, već se za potrebe eksperimenta važe određena potrebna količina huminskih kiselina koja se dodaje u 10 mL otopine farmaceutika (koja je već stavljena u kontakt s tлом i sedimentom) s ciljem dobivanja željene koncentracije huminskih kiselina. Za potrebe tih

eksperimenata s vaganom masom huminskih kiselina pripremaju se nove standardne otopine farmaceutika. U tu svrhu otapa se 1,00 mg odnosno 0,50 mg farmaceutika u 500 mL kako bi se dobila otopina koncentracije 2 mg/L odnosno 1 mg/L. Njihovim razrjeđivanjem dobivaju se otopine koncentracija 0,5, 0,3; 0,2 i 0,1 mg/L.

### **3.3.2. Priprema uzoraka tla i sedimenta**

Uzorci ispitivanog tla i sedimenta prvo se usitnjavaju na tarioniku, a zatim prosijavaju kroz sito promjera pora 2  $\mu\text{m}$  kako bi se dobile što manje čestice uzorka. Prije izvođenja eksperimenta za cefdinir, tlo i sediment nose se na autoklav radi sterilizacije, a prilikom izvođenja eksperimenta za prazikvantel na određenu masu od jednog grama tla ili sedimenta dodaje se 2,00 mg natrijeva azida kako ne bi došlo do mikrobiološke razgradnje farmaceutika. Nakon pripremljenih otopina, važe se po 1,00 g uzorka pet vrsta tala i pet vrsta sedimenta i to po tri ponavljanja.

Na svaki 1,00 g tla i sedimenta dodaje se 1 mL jedne od šest koncentracija farmaceutika (20, 10, 5, 3, 2 i 1 mg/L) i 9 mL otopine huminskih kiselina koncentracije 1 mg/L, odnosno 10 mL jedne od šest koncentracija farmaceutika (2, 1, 0,5, 0,3, 0,2 i 0,1 mg/L) i 0,10 mg huminskih kiselina (za dobivanje otopine huminskih kiselina koncentracije 10 mg/L) ili 1,00 mg huminskih kiselina (za dobivanje otopine huminskih kiselina koncentracije 100 mg/L). Tako pripremljeni uzorci stavljaju se 24 h na mućkanje. Nakon mućkanja uzorci se filtriraju i stavljaju u vijalice koje se stavljaju na analizu na tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti.

### **3.3.3. Analiza uzoraka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)**

Nakon sorbiranja memantina, cefdinira ili prazikvantela na uzorke tla odnosno sedimente, dobiveni filtrirani uzorci i standardne otopine ispitivanih farmaceutika su analizirani pomoću UHPLC kromatografa vezanog na spektrometar masa pomoću kojeg su detektirani analiti. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. Pokretna faza

sastojala se od 0,1 % mravlje kiseline u vodi (A) i 0,1 % mravlje kiseline u acetonitrilu (B) uz gradijentno eluiranje. Gradijenti pokretne faze prikazani su u Tablicama 7, 8 i 9.

**Tablica 7.** Gradijent pokretne faze korišten za određivanje memantina

Vrijeme, min	Udio otapala B u pokretnoj fazi, %
0,00	50
0,50	90
0,80	50
1,20	50

**Tablica 8.** Gradijent pokretne faze korišten za određivanje cefdinira

Vrijeme, min	Udio otapala B u pokretnoj fazi, %
0,00	40
0,80	72
1,20	72

**Tablica 9.** Gradijent pokretne faze korišten za određivanje prazikvantela

Vrijeme, min	Udio otapala B u pokretnoj fazi, %
0,00	50
0,30	30
1,00	30
1,01	50
1,50	50

Prije početka same analize, kromatografska kolona je kondicionirana. Nakon stabilizacije tlaka u koloni, analiza je mogla početi. U kolonu je injektirano 1  $\mu$ L uzorka.

Tijekom analize protok je iznosio 0,6 mL/min u slučaju memantina, 0,5 mL/min u slučaju cefdinira te 0,35 mL/min u slučaju analize prazikvantela. Budući da se radi o gradijentu pokretne faze, prije svakog injektiranja uzoraka potrebno je kolonu prethodno uravnotežiti pri čemu je za to potrebna jedna minuta. Svaka analiza provedena je pri sljedećim uvjetima izvora iona spektrometra masa (Tablice 10 i 11.):

**Tablica 10.** Uvjeti izvora iona spektrometra masa za određivanje memantina i cefdinira

Temperatura plina	200 °C
Protok plina	15 L/min
Tlak raspršivača plina	20 psi
Napon kapilare	3000 V

**Tablica 11.** Uvjeti izvora iona spektrometra masa za određivanje prazikvantela

Temperatura plina	250 °C
Protok plina	15 L/min
Tlak raspršivača plina	20 psi
Napon kapilare	4500 V

Snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja napravljena je uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Sva tri farmaceutika su identificirana na temelju masenih spektara i vremena zadržavanja iako  $m/z$  omjer molekulskog iona vrlo često može biti dovoljan za identifikaciju prisutnog analita (Tablice 12).

Kvantitativna analiza provodila se integriranjem kromatograma, odnosno očitavanjem površine ispod kromatografske krivulje koja odgovara memantinu, cefdiniru ili prazikvantelu. Nakon očitavanja, uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otopina memantina,

cefdinira ili prazikvantela i odgovarajućih uzoraka te se odredila preostala koncentracija ispitivanih farmaceutikau uzorcima nakon sorpcije.

**Tablica 12.** Uvjeti LC-ESI-MS-MS analize za analizu uzoraka

Farmaceutski aktivna tvar	Vrijeme zadržavanja, min	Ciljni ion ( $m/z$ )	Potvrđni ion ( $m/z$ )	Fragmentor	Energija sudara (eV)
MEMANTIN	0,732	180,2	163,1	380	20
CEFDINIR	0,755	396,0	226,9	380	10
PRAZIKVANTEL	1,280	313,0	203,00	380	200

## 4. Rezultati i rasprava

Rezultati za organski utjecaj na sorpciju triju farmaceutika na pet različitih vrsta tala i sedimenata s područja Hrvatske prikazana su tablično. Nakon tablica dana su po dva grafička prikaza sorpcije na sedimente i tlo kako bi se dao i slikoviti prikaz ovisnosti koeficijenta raspodjele s udjelom organske tvari.

Sorpcijsko ponašanje farmaceutika opisano je modelima sorpcijskih izotermi. Sva su tri farmaceutika okarakterizirana lineranom i Freundlichovom izotermom. Kao treći model za sorpciju memantina korištena je Jovanovicjeva izoterma, a za sorpciju cefdinira i prazikvantela Dubinin-Raduskevichev model. Modeli su birani na način da pokazuju što manje odstupanje, to jest da funkcija odstupanja ( $R^2$ ) teži što više jedinici kao maksimumu pokazatelja linearnosti. Tablično su prvo prikazani rezultati za sorpciju memantina.

**Tablica 13.** Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za memantin

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L		1 mg/L		10 mg/L		100 mg/L	
	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$
<b>Glina</b>	5,1095	0,9932	6,5704	0,9940	8,7139	0,9933	9,1082	0,9930
<b>Lonja</b>	2,4851	0,9911	4,4432	0,9924	12,416	0,9939	13,103	0,9958
<b>Pakra</b>	1,4267	0,9917	3,8376	0,9920	4,2288	0,9904	7,2400	0,9904
<b>Petrinjčica</b>	2,9658	0,9906	6,3024	0,9960	8,1050	0,9902	12,045	0,9979
<b>Studena</b>	0,9771	0,9933	3,1498	0,9904	3,1971	0,9951	8,5411	0,9986



**Tablica 14.** Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za memantin

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L		1 mg/L		10 mg/L		100 mg/L	
	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$
<b>Bruvno</b>	5,760	0,993	9,999	0,997	12,416	0,993	12,906	0,994
<b>Dolina</b>	5,643	0,993	8,813	0,997	11,020	0,991	11,998	0,993
<b>Gračac</b>	0,745	0,994	1,100	0,993	2,578	0,992	3,150	0,994
<b>Ljupina</b>	2,615	0,991	4,204	0,991	5,948	0,991	6,125	0,990
<b>Josipovac</b>	12,662	0,991	24,285	0,996	31,710	0,990	38,508	0,991

**Tablica 15.** Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za memantin

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>Glina</b>	4,315	1,805	0,865	6,501	1,757	0,970	7,096	2,817	0,915	12,677	0,439	0,917
<b>Lonja</b>	2,679	1,992	0,888	4,207	1,543	0,949	9,795	2,119	0,949	6,934	2,398	0,746
<b>Pakra</b>	1,637	1,912	0,918	3,342	1,531	0,881	4,909	1,965	0,981	5,559	2,857	0,842
<b>Petrinjčica</b>	3,133	2,049	0,889	6,339	1,484	0,982	7,516	2,222	0,950	12,589	0,781	0,989
<b>Studena</b>	1,028	1,587	0,893	2,667	1,093	0,876	3,420	1,672	0,932	8,072	1,217	0,991

**Tablica 16.** Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za memantin

Huminske kisljine (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>UZORAK</b>												
<b>Bruvno</b>	4,853	1,949	0,866	8,337	1,427	0,949	9,795	2,119	0,949	9,863	1,508	0,950
<b>Dolina</b>	5,012	1,745	0,893	7,413	1,835	0,938	9,683	2,155	0,976	9,750	1,458	0,950
<b>Gračac</b>	0,906	1,862	0,890	1,472	1,880	0,952	3,289	1,862	0,986	2,992	1,186	0,976
<b>Ljupina</b>	2,818	1,972	0,882	4,027	1,684	0,906	6,368	2,037	0,977	5,093	1,318	0,904
<b>Josipovac</b>	7,745	3,205	0,867	21,232	1,342	0,994	13,092	2,755	0,857	66,069	0,595	0,988

**Tablica 17.** Parametri Jovanovicheve sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za memantin

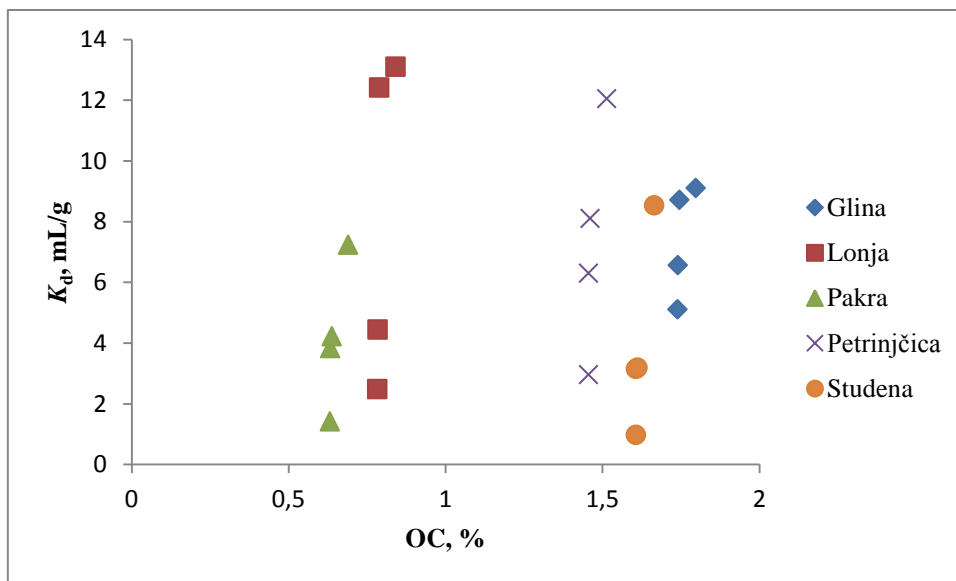
Huminske kisljine (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L			
	UZORAK	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$
<b>Glina</b>		1,738	0,889	0,950	1,836	1,230	0,874	1,999	1,642	0,859	4,513	0,128	0,680
<b>Lonja</b>		1,216	0,745	0,947	1,667	0,804	0,933	2,592	1,645	0,845	2,926	1,236	0,929
<b>Pakra</b>		1,076	0,486	0,972	1,655	0,645	0,950	1,402	1,188	0,862	1,852	1,388	0,921
<b>Petrinjčica</b>		1,273	0,853	0,942	1,901	1,044	0,874	1,945	1,564	0,834	3,493	0,592	0,837
<b>Studena</b>		1,157	0,269	0,962	1,878	0,356	0,875	1,410	0,778	0,900	2,404	0,937	0,882

**Tablica 18.** Parametri Jovanovicheve sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za memantin

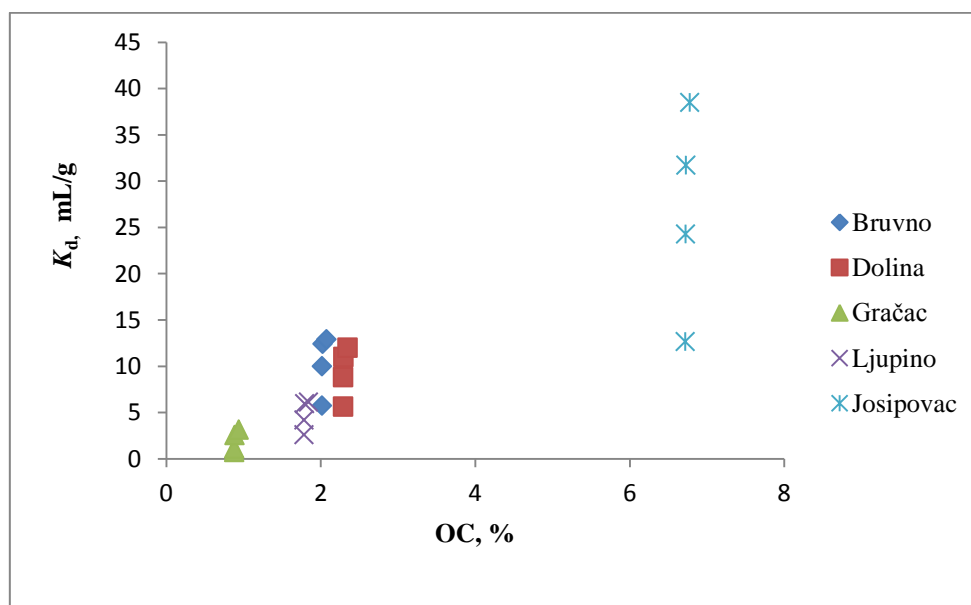
Huminske kisljine (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L			
	UZORAK	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$	$-K_j$	$q_{max}$	$R^2$
<b>Bruvno</b>		1,778	1,025	0,939	2,538	1,078	0,903	2,592	1,645	0,845	2,933	1,200	0,919
<b>Dolina</b>		1,793	0,981	0,918	2,194	1,285	0,900	2,344	1,711	0,828	2,793	1,191	0,889
<b>Gračac</b>		0,980	0,287	0,959	0,980	0,464	0,914	1,179	0,885	0,872	1,696	0,469	0,909
<b>Ljupina</b>		1,244	0,767	0,930	1,593	0,843	0,918	1,644	1,397	0,846	2,106	0,725	0,915
<b>Josipovac</b>		2,605	1,679	0,882	4,332	1,706	0,897	5,224	1,933	0,805	8,095	0,579	0,864

**Tablica 19.** Vrijednosti konstante  $K_{oc}$  za sorpciju memantina na ispitivana tla i sedimente u prisustvu različitih koncentracija huminskih kiselina

<b>Huminske kiseline (HA)</b>	<b>0 mg/L</b>	<b>1 mg/L</b>	<b>10 mg/L</b>	<b>100 mg/L</b>
<b>UZORAK</b>	<b><math>K_{oc}</math>, mL/g</b>			
<b>Glina</b>	293,63	377,45	499,10	506,53
<b>Lonja</b>	317,36	566,99	1573,91	1557,90
<b>Pakra</b>	225,65	606,42	662,77	1048,89
<b>Petrinjčica</b>	203,71	432,71	554,48	795,62
<b>Studena</b>	60,81	195,97	198,27	513,06
<b>Bruvno</b>	285,35	495,21	613,33	621,51
<b>Dolina</b>	246,29	384,55	479,76	510,73
<b>Gračac</b>	84,50	124,68	290,49	335,22
<b>Ljupina</b>	146,37	235,24	331,86	332,06
<b>Josipovac</b>	188,35	361,21	471,28	567,90



**Slika 5.** Ovisnost konstante raspodjele o udjelu organskog ugljika pri sorpciji memantina na ispitivane sedimente



**Slika 6.** Ovisnost konstante raspodjele o udjelu organskog ugljika pri sorpciji memantina na ispitivana tla

Koeficijent raspodjele,  $K_d$ , kao glavna značajka linearne izoterme, za sorpciju memantina na ispitivana tla i sedimente pokazuje porast s porastom koncentracije huminskih kiselina što znači da će veća količina organske tvari uzrokovati jaču sorpciju memantina. Sediment

Studena i tlo Gračac imaju najmanje konstante raspodjele pri 0 i 100 mg/L huminskih kiselina među svojim ispitivanim vrstama što ukazuje na to da imaju najmanji afinitet prema sorpciji. Također, u prilog tome ide činjenica da spomenuti sediment i tlo imaju najmanje provodnosti 26,4 i 44, 60  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , kao i TDS koji za Gračac iznosi 28,54 mg/L, a za Studenu 16,9 mg/L. S druge strane, sediment Lonja i tlo Josipovac imaju najveći afinitet među ispitivanim tlima i sedimentima jer su im vrijednosti konstanti raspodjele najveće pri 100 mg/L huminskih kiselina, a iznose 13,10 i 38,50 mL/g. Freundlichov parametar  $K_F$  govori o kapacitetu sorpcije. Tako najveći sorpcijski kapacitet prema memantinu među svim ispitivanim tlima i sedimentima i pri svim koncentracijama huminskih kiselina (HA) ima tlo Josipovac, koji pri najvećoj koncentraciji HA iznosi 66,069 mg/g. Nasuprot tome, najmanji sorpcijski kapacitet ima tlo Gračac koji pri najvećoj količini HA, iznosi 2,992 mg/g. Vrijednosti parametra  $n$  za sorpciju memantina, koji daje informacije o intenzitetu sorpcije, kreće se u intervalu od 0,439 do 3,205. Samo u tri slučaja je  $n$  manji od 1 i to pri koncentraciji HA od 100 mg/L; 0,439 za Glinu, 0,781 za Petrinjčicu i 0,595 za Josipovac. Ako je intenzitet sorpcije manji od 1, smatra se da je sorpcija otežana, ako je između 1 i 2 sorpcija je umjereno otežana, a ako je između 2 i 10 sorpcija je vrlo dobra. [21] Kako konstanta raspodjele ( $K_d$ ) raste s udjelom organske tvari tako se i normalizirana konstanta raspodjele udjela organskog ugljika ( $K_{oc}$ ) povećava kako raste količina organskog ugljika. Vrijednosti  $K_{oc}$  u slučaju sorpcije memantina kreću se između 60,81 i 1048,89 mL/g. Na grafičkim prikazima može se primijetiti lagani nagib i porast konstante raspodjele udjela organskog ugljika i to posebno na primjerima Pakre, Petrinjčice i Josipovca.

**Tablica 20.** Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za cefdinir

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L		1 mg/L		10 mg/L		100 mg/L	
	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$
<b>UZORAK</b>								
<b>Glina</b>	143,25	0,996	143,27	0,998	151,92	0,993	233,08	0,998
<b>Lonja</b>	393,68	0,998	399,69	0,998	413,05	0,993	720,42	0,992
<b>Pakra</b>	47,303	0,996	58,546	0,996	76,398	0,999	100,79	0,999
<b>Petrinjčica</b>	113,02	0,995	116,61	0,996	197,74	0,998	351,02	0,992
<b>Studena</b>	117,34	0,991	242,40	0,994	361,10	0,932	438,50	0,995

**Tablica 21.** Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za cefdinir

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L		1 mg/L		10 mg/L		100 mg/L	
	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$
<b>UZORAK</b>								
<b>Bruvno</b>	31,840	0,992	52,676	0,990	84,818	0,993	176,68	0,992
<b>Dolina</b>	144,54	0,998	147,20	0,993	284,45	0,993	444,86	0,989
<b>Gračac</b>	10,695	0,990	24,393	0,991	57,531	0,994	92,255	0,992
<b>Ljupina</b>	297,56	0,991	304,15	0,992	499,90	0,996	813,09	0,992
<b>Josipovac</b>	350,29	0,998	355,35	0,995	573,37	0,990	972,73	0,990

**Tablica 22.** Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za cefdinir

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>UZORAK</b>												
<b>Glina</b>	202,302	0,871	0,938	182,390	0,910	0,975	82,035	1,272	0,941	6854,88	0,390	0,932
<b>Lonja</b>	3341,95	0,573	0,945	261,818	1,147	0,994	261,818	1,198	0,987	4,44*10 <sup>7</sup>	0,198	0,822
<b>Pakra</b>	34,356	1,370	0,976	34,674	1,595	0,984	31,333	1,754	0,948	353,183	0,574	0,956
<b>Petrinjšica</b>	92,257	1,135	0,953	54,576	1,582	0,992	85,901	1,399	0,976	4,92*10 <sup>4</sup>	0,326	0,862
<b>Studena</b>	169,044	0,897	0,941	105,439	1,475	0,987	181,552	1,346	0,975	3,54*10 <sup>5</sup>	0,270	0,894

**Tablica 23.** Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za cefdinir

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$nN$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>UZORAK</b>												
<b>Bruvno</b>	23,605	1,520	0,952	28,445	1,712	0,962	41,210	1,592	0,965	1798,87	0,467	0,874
<b>Dolina</b>	264,24	0,792	0,987	208,930	0,900	0,987	107,647	1,435	0,953	2,61*10 <sup>5</sup>	0,283	0,808
<b>Gračac</b>	9,886	1,859	0,979	27,542	1,034	0,978	32,584	1,536	0,962	223,357	0,639	0,890
<b>Ljupina</b>	2741,57	0,547	0,923	335,738	0,973	0,993	295,801	1,176	0,982	2,35*10 <sup>8</sup>	0,180	0,835
<b>Josipovac</b>	2944,42	0,565	0,931	234,423	1,109	0,986	386,367	1,092	0,985	4,62*10 <sup>9</sup>	0,155	0,839



**Tablica 24.** Parametri Dubinin-Raduskevicheve sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za cefdinir

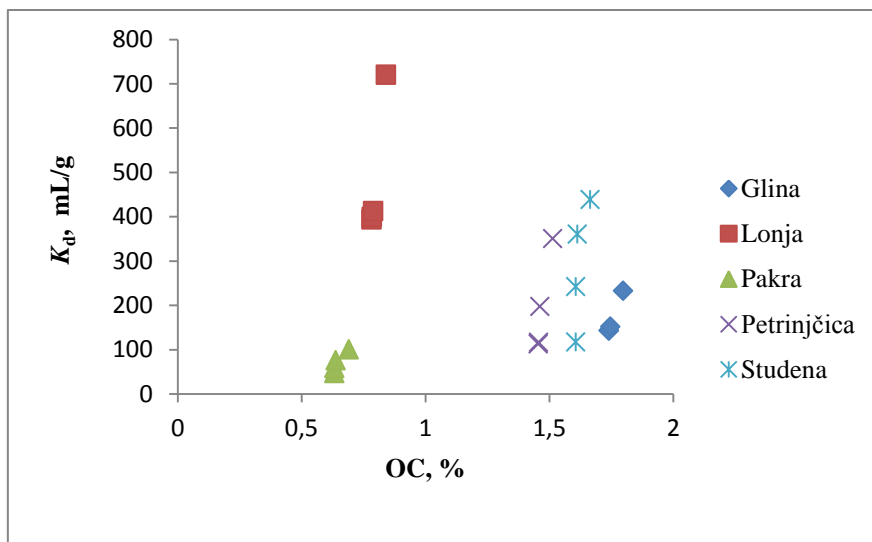
Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$
Glina	$3 \cdot 10^{-8}$	40,366	0,946	$3 \cdot 10^{-8}$	36,126	0,974	$1 \cdot 10^{-8}$	17,975	0,849	$8 \cdot 10^{-8}$	294,418	0,958
Lonja	$4 \cdot 10^{-8}$	168,174	0,961	$1 \cdot 10^{-8}$	37,826	0,977	$1 \cdot 10^{-8}$	40,326	0,984	$1 \cdot 10^{-7}$	$3,06 \cdot 10^4$	0,838
Pakra	$1 \cdot 10^{-6}$	14,717	0,933	$1 \cdot 10^{-8}$	14,512	0,939	$1 \cdot 10^{-8}$	11,450	0,828	$6 \cdot 10^{-8}$	63,1810	0,988
Petrinjšica	$1 \cdot 10^{-6}$	25,997	0,950	$1 \cdot 10^{-8}$	16,979	0,937	$1 \cdot 10^{-8}$	19,609	0,910	$9 \cdot 10^{-8}$	826,335	0,882
Studena	$3 \cdot 10^{-8}$	40,044	0,969	$1 \cdot 10^{-8}$	25,713	0,977	$1 \cdot 10^{-8}$	34,988	0,978	$1 \cdot 10^{-7}$	2264,25	0,910

**Tablica 25.** Parametri Dubinin-Raduskevicheve sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za cefdinir

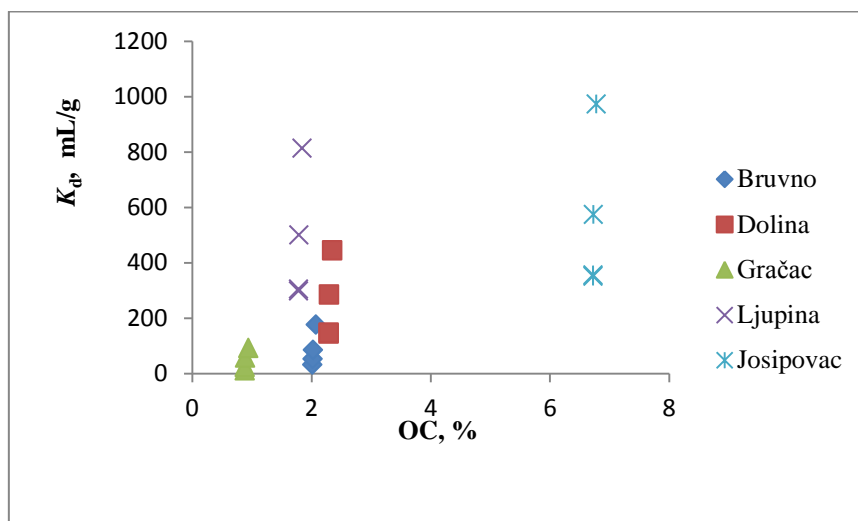
Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$
Bruvno	$2 \cdot 10^{-8}$	12,897	0,928	$1 \cdot 10^{-8}$	11,090	0,832	$1 \cdot 10^{-8}$	14,397	0,893	$7 \cdot 10^{-8}$	151,260	0,901
Dolina	$3 \cdot 10^{-8}$	45,286	0,997	$3 \cdot 10^{-8}$	40,165	0,999	$1 \cdot 10^{-8}$	23,831	0,921	$1 \cdot 10^{-7}$	$2,13 \cdot 10^3$	0,830
Gračac	$2 \cdot 10^{-8}$	6,613	0,834	$4 \cdot 10^{-8}$	15,534	0,989	$1 \cdot 10^{-8}$	12,049	0,841	$5 \cdot 10^{-8}$	47,8940	0,904
Ljupina	$5 \cdot 10^{-8}$	171,058	0,955	$2 \cdot 10^{-8}$	43,077	0,975	$1 \cdot 10^{-8}$	41,306	0,973	$1 \cdot 10^{-7}$	$6,68 \cdot 10^4$	0,844
Josipovac	$4 \cdot 10^{-8}$	165,009	0,952	$2 \cdot 10^{-8}$	33,016	0,948	$1 \cdot 10^{-8}$	43,816	0,965	$2 \cdot 10^{-7}$	$3,21 \cdot 10^5$	0,849

**Tablica 26.** Vrijednosti konstante  $K_{oc}$  za sorpciju cefdinira na ispitivana tla i sedimente u prisustvu različitih koncentracija huminskih kiselina

<b>Huminske kiseline (HA)</b>	<b>0 mg/L</b>	<b>1 mg/L</b>	<b>10 mg/L</b>	<b>100 mg/L</b>
<b>UZORAK</b>	<b><math>K_{oc}</math>, mL/g</b>			
<b>Glina</b>	8232,10	8230,51	8701,33	12962,26
<b>Lonja</b>	50274,39	51004,11	52360,16	85655,45
<b>Pakra</b>	7481,69	9251,45	11973,65	14601,85
<b>Petrinjčica</b>	7762,81	8006,20	13527,93	23186,15
<b>Studena</b>	7303,04	15081,11	22393,40	26340,56
<b>Bruvno</b>	1577,36	2608,83	4189,863	8508,28
<b>Dolina</b>	6308,53	6423,00	12383,63	18936,76
<b>Gračac</b>	1213,04	2764,86	6482,59	9817,75
<b>Ljupina</b>	16655,63	17018,97	27890,86	44080,73
<b>Josipovac</b>	5210,53	5285,34	8521,46	14345,48



**Slika 7.** Ovisnost konstante raspodjele o udjelu organskog ugljika pri sorpciji cefdinira na ispitivane sedimente



**Slika 8.** Ovisnost konstante raspodjele o udjelu organskog ugljika pri sorpciji cefdinira na ispitivana tla

Grafičkim prikazivanjem ovisnosti ravnotežne koncentracije tvari koja se sorbirala o ravnoženoj koncentraciji u otopini dobije se nagib pravca koji predstavlja koeficijent raspodjele. Po svom iznosu on je puno veći za sorpciju cefdinira nego memantina i prazikvantela. Također, prilikom sorpcije cefdinira na ispitivane uzorke tla i sedimenta dolazi do povećanja koeficijenta raspodjele kako se povećava koncentracija huminskih kiselina. Njegova vrijednost najveća je za sediment Lonju (720,4 mg/L) i tlo Josipovac (972,7 mg/L) kao i u slučaju za memantin. Iz fizikalno-kemijskih svojstava tla Josipovac može se uočiti

vrlo veliki udio humusa, čak 11,59 %, najveći među svim ispitivanim sedimentima i tlima, te najveća provodnost (144,30  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) i TDS koji iznosi 92,40 mg/L. Navedena fizikalno-kemijska svojstva za tlo Josipovac dovode do zaključka da visoka vrijednost navedenih čimbenika ima veliki utjecaj na sorpcijski kapacitet Josipovca. Sediment Pakra i tlo Gračac pokazuju najmanje vrijednosti koeficijenta raspodjele koji iznose 100,7 i 92,25 mg/L. Raspon inteziteta sorpcije za sve ispitivane uzorke tla i sedimenta dobivenih iz Freundlichove korelacije iznosi od 0,155 do 1,859 što ukazuje da sorpcija cefdinira nije preferirana. Velike kapacitete za sorpciju uz Josipovac i Lonju, pokazuju i tla Dolina i Ljupino. Kako su zabilježeni veliki iznosi koeficijenata raspodjele, tako su dobivene i velike vrijednosti  $K_{oc}$  koje se nalaze u intervalu od 6308,53 do 85655,45 mL/g.

**Tablica 27.** Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za prazikvantel

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L		1 mg/L		10 mg/L		100 mg/L	
	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$
<b>Glina</b>	11,725	0,993	15,232	0,993	18,232	0,990	31,458	0,997
<b>Lonja</b>	2,2957	0,998	6,0605	0,992	7,5216	0,992	13,447	0,995
<b>Pakra</b>	1,0148	0,991	3,6923	0,993	4,4668	0,995	11,092	0,994
<b>Petrinjčica</b>	3,6812	0,994	12,324	0,992	13,212	0,995	15,757	0,992
<b>Studena</b>	8,0481	0,997	9,3926	0,994	9,7222	0,993	11,030	0,997

**Tablica 28.** Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za prazikvantel

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L		1 mg/L		10 mg/L		100 mg/L	
	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$	$K_d$ , mL/g	$R^2$
<b>Bruvno</b>	35,844	0,992	69,700	0,990	70,288	0,994	116,42	0,996
<b>Dolina</b>	8,4059	0,986	14,807	0,992	20,606	0,999	21,430	0,995
<b>Gračac</b>	9,1897	0,996	9,6162	0,993	9,7890	0,994	9,9619	0,996
<b>Ljupina</b>	0,2738	0,992	6,7970	0,995	6,8966	0,991	9,6090	0,991
<b>Josipovac</b>	27,748	0,997	34,579	0,989	35,406	0,998	52,117	0,996

**Tablica 29.** Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za prazikvantel

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>Glina</b>	17,742	0,516	0,851	16,558	1,103	0,978	17,458	0,974	0,972	36,813	0,929	0,982
<b>Lonja</b>	2,218	0,598	0,925	6,887	1,242	0,992	7,870	0,944	0,954	14,928	0,962	0,981
<b>Pakra</b>	1,297	1,736	0,943	3,758	1,515	0,958	4,955	1,013	0,976	11,641	0,989	0,984
<b>Petrinjčica</b>	4,093	2,070	0,926	13,092	1,166	0,981	14,060	0,999	0,980	17,498	1,001	0,970
<b>Studena</b>	8,241	0,998	0,981	8,710	0,988	0,964	10,423	0,604	0,988	11,066	0,969	0,990

**Tablica 30.** Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za prazikvantel

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$	$K_f$	$n$	$R^2$
<b>Bruvno</b>	38,637	0,919	0,947	115,080	0,801	0,920	101,158	0,851	0,946	201,837	0,778	0,947
<b>Dolina</b>	14,060	0,516	0,738	17,219	0,985	0,956	23,281	0,870	0,988	23,988	0,970	0,978
<b>Gračac</b>	11,169	0,526	0,932	11,376	0,609	0,907	12,023	0,572	0,957	9,683	0,975	0,992
<b>Ljupina</b>	0,492	2,584	0,935	7,031	1,250	0,988	7,638	0,995	0,975	10,023	1,295	0,954
<b>Josipovac</b>	39,446	0,691	0,935	43,652	0,924	0,938	39,994	0,939	0,982	63,533	0,917	0,967

**Tablica 31.** Parametri Dubinin- Raduskevicheve sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za prazikvantel

Huminske kiseline (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$
<b>Glina</b>	$1 \cdot 10^{-7}$	16,912	0,937	$4 \cdot 10^{-8}$	11,473	0,979	$5 \cdot 10^{-8}$	11,045	0,935	$4 \cdot 10^{-8}$	17,993	0,989
<b>Lonja</b>	$1 \cdot 10^{-7}$	3,108	0,971	$4 \cdot 10^{-8}$	6,001	0,946	$6 \cdot 10^{-8}$	6,973	0,925	$5 \cdot 10^{-8}$	10,644	0,967
<b>Pakra</b>	$3 \cdot 10^{-8}$	1,271	0,718	$3 \cdot 10^{-8}$	3,267	0,772	$7 \cdot 10^{-8}$	5,003	0,961	$5 \cdot 10^{-8}$	8,559	0,932
<b>Petrinjčica</b>	$2 \cdot 10^{-8}$	3,246	0,670	$4 \cdot 10^{-8}$	9,699	0,969	$5 \cdot 10^{-8}$	10,095	0,959	$5 \cdot 10^{-8}$	11,693	0,959
<b>Studena</b>	$6 \cdot 10^{-8}$	6,980	0,938	$5 \cdot 10^{-8}$	6,460	0,849	$1 \cdot 10^{-7}$	8,602	0,954	$5 \cdot 10^{-8}$	8,290	0,937

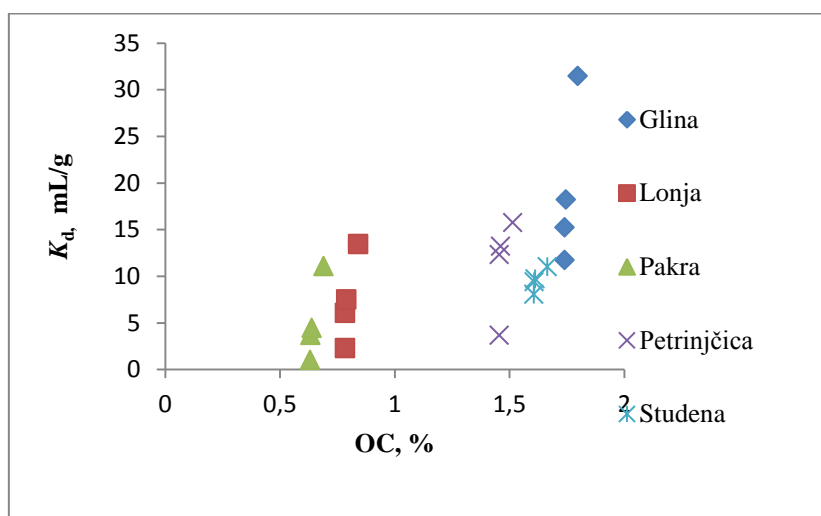
**Tablica 32.** Parametri Dubinin- Radoskevicheve sorpcijske izoterme za ispitivan tla ovisno o prisutnosti organske tvari (huminskih kiselina-HA) za prazikvantel

Huminske kisljine (HA)	0 mg/L			1 mg/L			10 mg/L			100 mg/L		
	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$	$K_{ad}$	$q_s$	$R^2$
<b>Brvno</b>	$4 \cdot 10^{-8}$	17,939	0,941	$4 \cdot 10^{-8}$	35,981	0,958	$4 \cdot 10^{-8}$	31,406	0,970	$4 \cdot 10^{-8}$	41,846	0,960
<b>Dolina</b>	$2 \cdot 10^{-7}$	17,868	0,880	$5 \cdot 10^{-8}$	12,503	0,980	$6 \cdot 10^{-8}$	13,902	0,981	$5 \cdot 10^{-8}$	11,426	0,986
<b>Gračac</b>	$1 \cdot 10^{-7}$	10,633	0,963	$5 \cdot 10^{-9}$	5,176	0,923	$1 \cdot 10^{-7}$	10,580	0,972	$6 \cdot 10^{-8}$	7,426	0,923
<b>Ljupina</b>	$2 \cdot 10^{-8}$	0,496	0,674	$4 \cdot 10^{-8}$	5,812	0,904	$6 \cdot 10^{-8}$	6,828	0,952	$4 \cdot 10^{-8}$	8,093	0,935
<b>Josipovac</b>	$7 \cdot 10^{-8}$	20,389	0,953	$4 \cdot 10^{-8}$	21,601	0,975	$4 \cdot 10^{-8}$	18,394	0,984	$4 \cdot 10^{-8}$	24,095	0,985

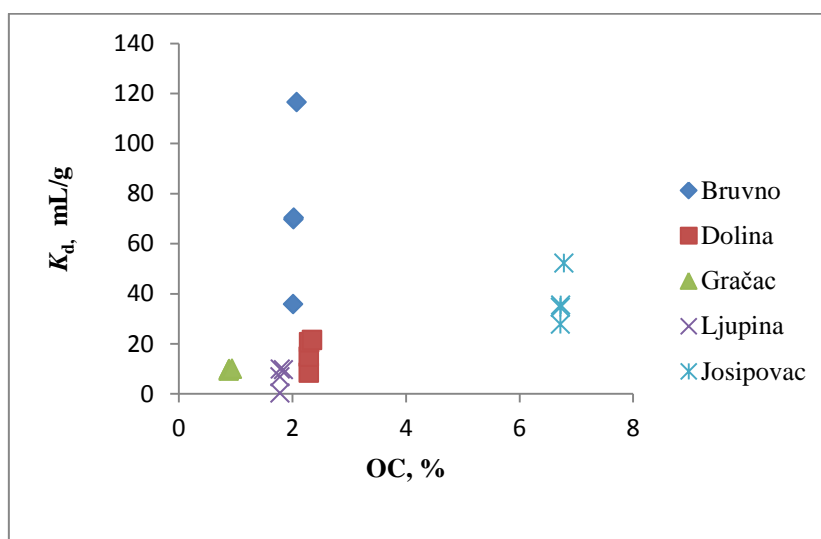
**Tablica 33.** Vrijednosti konstante  $K_{oc}$  za sorpciju prazikvantela na ispitivana tla i sedimente u prisustvu različitih koncentracija huminskih kiselina

<b>Huminske kiseline (HA)</b>	<b>0 mg/L</b>	<b>1 mg/L</b>	<b>10 mg/L</b>	<b>100 mg/L</b>
<b>UZORAK</b>	<b><math>K_{oc}</math>, mL/g</b>			
<b>Glina</b>	673,80	875,04	1044,25	1749,47
<b>Lonja</b>	293,17	773,38	953,47	1598,80
<b>Pakra</b>	160,51	583,46	700,07	1606,94
<b>Petrinjšica</b>	252,84	846,14	903,87	1040,81
<b>Studena</b>	500,90	584,37	602,92	662,57
<b>Bruvno</b>	1775,72	3451,96	3472,11	5606,37
<b>Dolina</b>	366,88	646,10	897,09	912,23
<b>Gračac</b>	1042,31	1089,96	1103,02	1060,14
<b>Ljupina</b>	15,33	380,33	384,78	520,94
<b>Josipovac</b>	412,75	514,31	526,21	768,60





**Slika 9.** Ovisnost konstante raspodjele o udjelu organskog ugljika pri sorpciji prazikvantela na ispitivane sedimente



**Slika 10.** Ovisnost konstante raspodjele o udjelu organskog ugljika pri sorpciji prazikvantela na ispitivana tla

Povećanje koncentracije huminskih kiselina rezultirat će jačom sorpcijom na čvrstu fazu i po pitanju prazikvantela. Vidljivo je nizom povećanja konstanti raspodjele za svih pet ispitivanih tala, kao i uzorke sedimenata. Omjer ravnotežne koncentracije tvari koja se sorbirala i ostatka u otopini najveći je za tlo Bruvno i iznosi 116,42 mL/g te za sediment Glinu čija je vrijednost 31,45 mL/g. S druge strane, sorpcija prazikvantela pod organskim utjecajem najslabija je za tlo Ljupina jer raspodjela između čvrste i tekuće faze iznosi 9,609 mL/g pri koncentraciji HA 100 mg/L. Intezitet sorpcije,  $n$ , za sorpciju prazikvantela nalazi se u intervalu od 0,516 do 2,584, uz to da su dva slučaja iznad 2 kada je koncentracija huminske kiseline jednaka nuli što znači da je sorpcija uglavnom slaba ili otežana prilikom sorpcije prazikvantela na sediment ili tlo pod utjecajem organske tvari. Računanjem  $K_{oc}$  u ovisnosti o udjelu organske tvari dobivene su vrijednosti između 15,33 i 5606,37 mL/g. Na grafičkom prikazu sorpcije cefdinira na sedimente na primjeru Gline može se vrlo jasno uočiti porast konstante raspodjele s porastom udjela organske tvari.

## 5. Zaključak

Površinsku pojavu sorpcije najbolje se objašnjava modelima sorpcijskih izoterma. Model linearne izoterme pokazao se kao najuspješniji za predočavanje sorpcije triju ispitivanih farmaceutika na tlo i sediment pod organskim utjecajem jer u svim slučajevima korelacijski koeficijent,  $R^2$ , nije manji od 0,99. Farmaceutici memantin, cefdinir i prazikvantel pokazali su slične rezultate za utjecaj organske tvari, u ovom slučaju huminskih kiselina, pri njihovoj sorpciji na ispitivana tla i sedimente. Koeficijent raspodjele raste s porastom udjela huminskih kiselina u otopini farmaceutika što vodi do zaključka da će veća koncentracija huminskih kiselina u tlima i sedimentima rezultirati jačim vezanjem farmaceutika na čvrstu fazu i tako smanjiti udio i pokretljivost farmaceutika u vodama koji su sve veća prijetnja okolišu i čovjeku.

## 6. Literatura

1. D. Mutavdžić Pavlović, A. Glavač, M. Gluhak, M. Runje, Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics, *Chemosphere* **193** (2018) 635-644.
2. <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=36490>(pristup 22. Srpnja 2018.)
3. <https://www.sciencedirect.com/topics/neuroscience/memantine> (pristup 27. lipnja 2018.)
4. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/memantine>(pristup 27. lipnja 2018.)
5. <https://www.everydayhealth.com/drugs/cefdinir> (pristup 27. lipnja 2018.)
6. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/cefdinir>(pristup 27. lipnja 2018.)
7. <https://www.sciencedirect.com/topics/agricultural-and-biological-sciences/praziquantel> (pristup 27. lipnja 2018.)
8. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/praziquantel#section=Top>(pristup 25. kolovoza 2018.)
9. S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske industrije, pregledni članak, *Hrvatske vode*, **24** (2016) 119-136.
10. H. Gall, P. Kralj, R. Slunjski, *Geografija 4, Školska knjiga*, Zagreb, 2011., str. 82.
11. <https://www.nationalgeographic.org/encyclopedia/sediment/> (pristup 22. srpnja 2018.)
12. K. Košutić, *Fizikalna kemija 2*, interna skripta, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
13. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 2–10.
14. D. Mutavdžić Pavlović, L. Ćurković, D. Blažek, J. Župan, The sorption of sulfamethazine on soil samples: Isotherms and error analysis, *Science of the Total Environment* **497–498** (2014) 543–552.
15. C. Theivarasu, S.Mylsamy, Equilibrium and Kinetic adsorption studies of Rhodamine-B from aqueous solutions using cocoa (*Theobroma cacao*) shell as a new adsorbent, *International Journal of Engineering Science and Technology*, **2** (11) (2010) 6284-6292.
16. M. R. Samarghandi, M. Hadi, S. Moayedi, F. Barjasteh Askari, Two-parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon, *Iran. J. Environ. Health. Sci. Eng.* **6**(4) (2009) 285-294.

17. S. R. Wegst-Uhrich, D. A. G. Navarro, L. Zimmerman, D. S. Aga, Assessing antibiotic sorption in soil: a literature review and new case studies on sulfonamides and macrolides, *Chemistry Central Journal* **8** (5) (2014) 1-12.
18. A. Glavač, Utjecaj pH na sorpciju albendazola, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
19. D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
20. I. Šimić, Sorpcija ciprofloksacina na prirodne sedimente, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
21. D. Mutavdžić Pavlović, L. Čurković, I. Grčić, I. Šimić, J. Župan, Isotherm, kinetic, and thermodynamic study of ciprofloxacin sorption on sediments, *Environ Sci Pollut Res* **24** (2017) 10091–10106.

