

Sorpcija prazikvantela na prirodne uzorke tla i sedimente

Lozančić, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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:149:562908>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

ANA LOZANČIĆ

ZAVRŠNI RAD

SORPCIJA PRAZIKVANTELA NA TLO I SEDIMENT

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

Članovi ispitnog povjerenstva:

izv. prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

izv. prof. dr. sc. Tatjana Gazivoda Kraljević

dr. sc. Mirta Čizmić, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2017.

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 2016./2017. pod mentorstvom izv. prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović.

Zahvaljujem se svojoj mentorici izv. prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović,

na stručnim savjetima i pomoći pri izradi ovoga rada.

Zahvaljujem tehničarkama Slavici Kos i Tanji Ivančić,

na pomoći u laboratoriju tokom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.

*Zahvaljujem se mome mužu i djeci, mojoj obitelji, prijateljima te svima koji su mi bili podrška
tijekom preddiplomskog studija.*

SAŽETAK

Sorpcija prazikvantela na prirodne uzorke tla i sedimente

Sorpcija je vrlo važan proces u okolišu jer njime možemo doći do informacije o mogućim štetnim utjecajima farmaceutika na okoliš, a time i na čovjeka. Pravi problem je što nedostaje informacija, te smo u ovome radu ispitali utjecaj farmaceutika prazikvantela na tla i sedimente s područja Republike Hrvatske. Prazikvantel je farmaceutik koji se koristi za liječenje u veterinarskoj medicini kao antihelmintik. Ispitivanjem mehanizma i kinetike sorpcije, utjecaja ionske jakosti i utjecaja pH dobili smo sljedeće rezultate: Za ispitivanje mehanizma sorpcije upotrijebili smo linearnu izotermu, Freundlichovu izotermu i Dubinin-Radushkevichev model izoterme, a najbolje rezultate smo dobili primjenom linearne izoterme. Najbolji opis brzine reakcije daje pseudokinetički model drugog reda. Koeficijent sorpcije raste smanjenjem ionske jakosti i smanjenjem pH vrijednosti otopine. Veće vrijednosti koeficijenta sorpcije imaju uzorci sedimenata u odnosu na uzorke tla. Najveće vrijednosti koeficijenata sorpcije imaju uzorci Bruvno za tlo i Glina za sedimente, a najmanje imaju Dolina za tla i Lonja za sedimente.

Ključne riječi: prazikvantel, tlo, sediment, sorpcija, koeficijent sorpcije, ionska jakost, pH

ABSTRACT

Sorption of praziquantel onto natural soil and sediment samples

Sorption is a very important process in the environment because it can provide information about the possible harmful effects of pharmaceuticals on the environment, and therefore on humans. The real problem is the lack of information, and we have investigated the impact of the pharmaceuticals on the soils and sediments from the territory of the Republic of Croatia. Praziquantel is a pharmaceutical used to treat veterinary medicine as an antihelminthic. By examining the mechanism and kinetic of sorption, the influence of ionic strength and the influence of pH we obtained the following results: For the study of the sorption mechanism we used linear isotherm, Freundlich's isotherm and Dubinin-Radushkevich's model of isotherms, and the best results were obtained using linear isotherms. The best description of the reaction rate is the pseudo-kinetic model of the second order. Sorption coefficient is increased by decreasing the ionic strength and decreasing the pH value. The higher values of the sorption coefficient have sediment samples compare to soil samples. The highest values of sorption coefficients have Bruvno for soils and Glina for sediments, and the smallest values of sorption coefficients have Dolina for soils and Lonja for sediments.

Key words: praziquantel, soil, sediment, sorption, sorption coefficient, ionic strength, pH

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	2
2.1. Farmaceutici	2
2.2. Farmaceutici u okolišu.....	2
2.3. Antihelmintici [5]	3
2.3.1. Derivati izokinolina.....	4
2.4. Sedimenti	6
2.5. Tlo.....	7
2.6. Sorpcija.....	10
2.6.1. Adsorpcijske izoterme [22]	11
2.6.2. Koeficient raspodjele[23].....	16
2.7. Kinetika sorpcije [24]	17
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	20
3.1. Materijali	20
3.1.1. Kemikalije.....	20
3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar	20
3.1.3. Sedimenti i tla te njihove fizikalno kemijske značajke.....	21
3.2. Instrumenti.....	23
3.2.1. Analitička vaga	23
3.2.2. Tehnička vaga	24
3.2.3. Mućkalica.....	24
3.2.4. pH- metar	25
3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)	25
3.3. Opis rada.....	26
3.3.1. Priprema standardnih otopina prazikvantela.....	26
3.3.2. Priprema uzorka i određivanje sorpcije mućkanjem.....	26
3.3.3. Određivanje desorpcije mućkanjem.....	27

3.3.4. Analiza uzorka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC).....	27
4.REZULTATI I RASPRAVA	30
4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju prazikvantela.....	30
4.2. Sorpcijske izoterme	31
4.2.1. Utjecaj ionske jakosti na proces sorpcije prazikvantela na prirodno tlo i sedimente	32
4.2.2. Utjecaj pH na proces sorpcije prazikvantela na prirodno tlo i sediment	41
4.3. Određivanje mehanizma sorpcije prazikvantela kinetičkim modelima.....	45
5.ZAKLJUČAK	48
6.LITERATURA.....	50
7. PRILOZI.....	52
8.ŽIVOTOPIS	57

1.UVOD

Prazikvantel je farmaceutik koji se koristi kao lijek protiv parazita kod ljudi i životinja. Spada u skupinu antihelmintika. Budući se malo zna o posljedicama njegovog djelovanja na okoliš u ovom radu je prikazano ispitivanje njegove sorpcije na tlo i sediment. U radu je ispitana sorpcija prazikvantela na 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenata iz različitih dijelova Republike Hrvatske.

Za opisivanje sorpcije prazikvantela koriste se različiti modeli sorpcijskih izotermi kao što su linearni, Freundlichov, Langmuirov i Dubinin-Radushkevichev model. Ispitan je utjecaj ionske jakosti te utjecaj pH na sorpciju prazikvantela na ispitivane uzorke sedimenata i tala čije su fizikalno-kemijske karakteristike poznate. Također je ispitana i desorpcija prazikvantela i kinetika sorpcije.

2.OPĆI DIO

2.1. Farmaceutici

Farmaceutici su grupa kemijskih spojeva koja je namjenjena liječenju i prevenciji bolesti kod ljudi i životinja [1]. Mogu se klasificirati prema njihovim učincima i prema kemijskoj strukturi. Klasificiraju se prema terapijskim učincima na one koji djeluju na probavni sustav, na krv, na urogenitalni sustav, za liječenje sustavnih infekcija, citostatike, na koštano-mišićni sustav, na živčani sustav, na respiratorni sustav, za liječenje parazitnih infekcija u koje spada prazikvantel i kojim ćemo se baviti u ovome radu i na mnoge druge. Klasifikacija prema kemijskoj strukturi se uglavnom odnosi na podskupine i aktivne supstance farmaceutika [1].

2.2. Farmaceutici u okolišu

Godišnje se koristi tisuće tona farmaceutika koji se primjenjuju za liječenje bolesti u humanoj i veterinarskoj medicini. Oni predstavljaju prijetnju tlu i sedimentu jer zajedno s nekim drugim zagađivačima mogu ostati u sedimentu pričvršćenom za čestice dugo vrijeme nakon zagađenja. Njihovi ostatci u okolišu su toksični i predmet su istraživanja u kemiji okoliša [2].

Farmaceutici ulaze u okoliš kao rezultat proizvodnih procesa, odlaganja neiskorištenih lijekova ili kao izlučevine. Najčešći izvori iz kojih farmaceutici dopijevaju u okoliš su: industrijska postrojenja za farmaceutsku proizvodnju, postrojenja za obradu otpadnih voda, bolnice, životinjske farme, odlagališta otpada. Ovisno o okolišnim uvjetima i fizikalno-kemijskim svojstvima farmaceutika, količina farmaceutika varira u tlu. Razgradnja farmaceutika u okolišu ili razgradnja kao posljedica obrade otpadnih voda rezultira produktima sa značajno drugačijim fizikalno-kemijskim i toksičnim svojstvima u odnosu na početnu molekulu, a nerijetko su novonastali spojevi toksičniji od izvornih [1,2].

Nažalost, sustavna ispitivanja koncentracija farmaceutika u hrvatskim površinskim i podzemnim vodama se još ne provode. Jedan od razloga je i taj što su farmaceutici tek nedavno prepoznati kao zagađivala što zahtijeva istraživanja o njihovom djelovanju. Kako farmaceutici nisu bili na listi zagađivala, tako su i istraživanja o njihovoj prisutnosti u okolišu bila slabija. Stoga se analitičke metode njihovog određivanja u složenim uzorcima poput otpadnih voda, tla i sedimenata tek odnedavno razvijaju [1,2].

Za zdravstvenu zaštitu ljudi u Europi odobreno je oko 3000 aktivnih farmaceutskih tvari te se očekuje da će se širom svijeta te količine nastaviti povećavati zbog porasta stanovništva, napretka zdravstvene zaštite i očekivanog duljeg životnog vijeka ljudi. Zbog toga se provode istraživanja s ciljem utvrđivanja koncentracija i vrsta najzastupljenijih farmaceutika u okolišu te razvijaju potencijalne metode za njihovo pročišćavanje. Napredak i poboljšanje analitičkih metoda tijekom posljednjih desetljeća rezultirali su učestalom detekcijom farmaceutika u okolišu i shodno tome podizanjem svijesti o ovoj problematici. Farmaceutici osim što ispuštanjem u okoliš zagađuju pitku vodu, oni mogu štetno djelovati i na pojedina živa bića u ekosustavima. Dobra topljivost u vodi i slaba razgradivost nekih farmaceutika omogućuje njihov prolazak kroz sve prirodne filtere i postrojenja za obradu voda te na taj način ugrožavaju i sustav opskrbe pitkom vodom [4].

2.3. Antihelmintici [5]

Antihelmintici u koje spada ispitivani farmaceutik, prazikvantel, su farmaceutici koji se koriste kao lijekovi protiv glista i trakavica (helmita), crvolikih crijevnih nametnika na čovjeku i domaćim životinjama. Daju se u kombinaciji sa sredstvima za čišćenje crijeva jer djeluju tako da omamljuju ili usmrćuju helminte, a sredstva za čišćenje omogućuju njihovo uklanjanje iz crijeva. Nakon oralne primjene brzo se i skoro u cjelosti resorbiraju iz crijeva i metaboliziraju u jetri te izlučuju mokraćom i žuči [6].

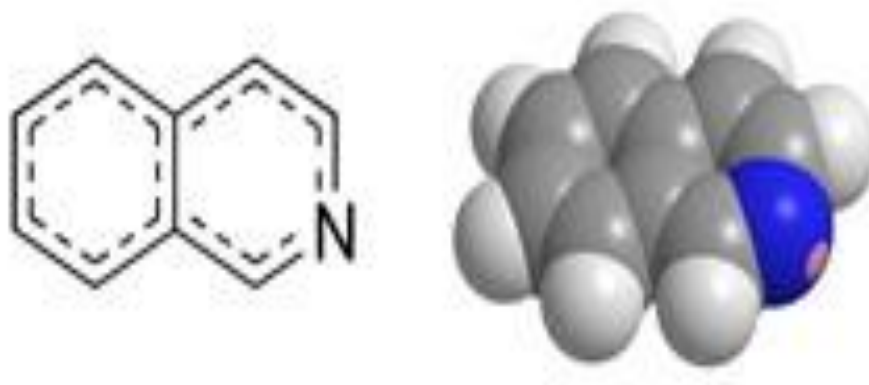
Antihelmintici se dijele prema kemijskoj strukturi na:

1. Derivate kinolina (prazikvantel),
2. Organofosforne spojeve (diklorvos, triklorfon),
3. Derivate benzimidazola (mebendazol, albendazol, flubendazol, febantel),
4. Derivate imidazotiazola (levamisol),
5. Tetrahidropiridine (pirantel-pamoat, oksantel-pamoat),
6. Derivate fenola uključujući salicilamide (niklozamid, klozantel),
7. Derivate piperazina,
8. Makrociklične laktone (ivermektin).

2.3.1. Derivati izokinolina

Izokinolini su heterociklički spojevi koji se sastoje od kondenziranih prstenova benzena i piridina kemijske formule C_9H_7N , čije je talište na $24^{\circ}C$. Jedna je CH skupina kod naftalena u β položaju zamjenjena dušikovim atomom. Nalazi se u katranu kamenog ugljena iz kojega se može dobiti industrijski, a služi za sintezu nekih bojila, insekticida i lijekova. Derivati izokinolina dolaze u strukturama raznih prirodnih alkaloida i raznih farmaceutika te su osnovna tvar mnogih opijumskih alkaloida [7,8,9].

Izokinolin se nalazi u strukturi prazikvantela

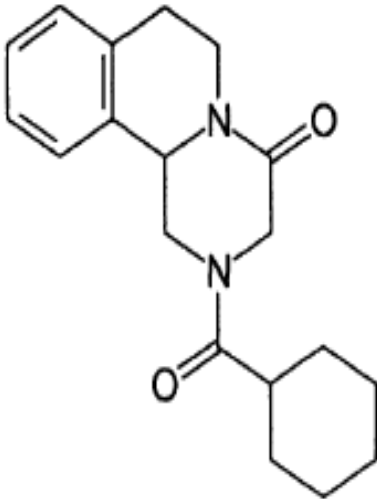


Slika 1. Struktura izokinolina.

2.3.1.1. Prazikvantel

Prazikvantel je antihelmintik, derivat izokinolinolna koji se koristi za liječenje parazitnih infekcija. Djeluje tako što uzrokuje teške grčeve i paralizu mišića parazita. Prazikvantel djeluje cestocidno protiv zrelih i nezrelih stadija trakavica. Antiparazitni efekt zasniva se na povećanju permeabilnosti membrane parazita za kalcijem i pojavi snažnih kontrakcija, nakon čega dolazi do paralize muskulature i smrti parazita. Koristi se u kombinaciji s pirantelom, pamoatom i febantelom [5,10].

Tablica 1. Karakterizacija i svojstva prazikvantela

generičko ime	Prazikvantel (PRQ)
CAS broj	55268-74-1
naziv po IUPAC-u	(RS)-2-(Cyclohexylcarbonyl) - 1,2,3,6,7,11b hexahydro-4H-pyrazino (2,1- a)isoquinolin-4-one
strukturna formula	
empirijska formula	C ₁₉ H ₂₄ N ₂ O ₂
molarna masa,g/mol	312,406
Konstante	LogK _{ov} =2,42 LogK _{oc} =2,1689 K _{oc} =147,6 L/kg Točka tališta=202,39 °C S _v =72,21 mg/L
Proizvođač	Veterina (≥ 99 %)

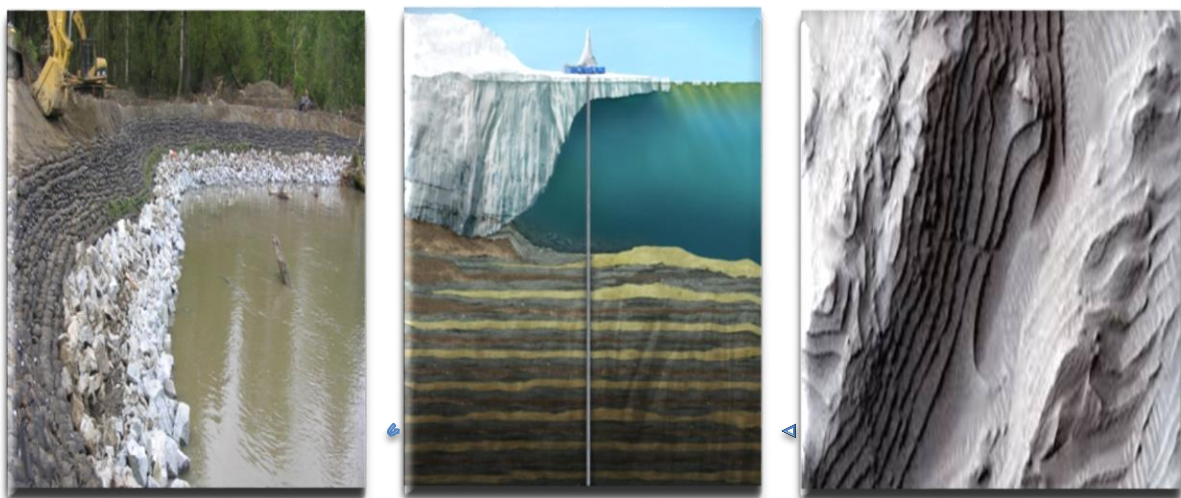
2.4. Sedimenti

Sedimenti su taložine trošnog materijala šljunka, pjeska i gline ili otopina vapna, soli i gipsa u moru, jezerima, rijekama ili na kopnu (nataloženi vjetrom). Mehaničkim raspadanjem nastaju mehanički sedimenti, a kemijskim otapanjem kemijski sedimenti. Materijalom organskog porijekla nastaju organogeni sedimenti [11,12].

Sedimenti se dijele na:

- Klasično kamenje- produkti trošenja prvotnog kamenja i minerala, cementiranjem u kompleksne mase. Produktivna su za proizvodnju duhana krumpira i vinove loze.
- Organogeno taloženo kamenje- razvilo se radom organizama. To su vapnenci, silicijski sedimenti i djelomice lapor.
- Kemijske sedimente- nastaju taloženjem u vodi topljivih spojeva.

Gotovo je sav naš krš izgrađen od sedimentnog kamenja- vapnenca i dolomita. Vapnenci i dolomiti iz našega krša su supstrat relativno siromašan bioelementima. Oni sadrže mnogo kalcija, ponekad i magnezija, ali su siromašni svim ostalim elementima koji su bitni za normalan razvoj biljaka. Sedimenti su nepogodno stanište za biljke. Njihova je struktura kompaktna i tvrda i imaju mali kapacitet za vodu [13,14].



Slika 2. Morski, riječni i kopneni sedimenti

2.5. Tlo

Tlo je rahli površinski dio Zemljine kore nastao od stijena u što se ubraja prah, glina, pijesak, šljunak. Mješavine pijeska, šljunka i praha, nastaju mehaničkim i kemijskim trošenjem svih vrsta stijena. Tlo je složena matrica koja se sastoji od mineralnih tvari (razni silikati, metalni oksidi, hidroksidi aluminija željeza), vode, zraka, gline i organskih frakcija itd. Nastaje pod utjecajem čimbenika kao što su toplina, voda, vjetar, kemijski agensi, biljni i životinjski utjecaj pa i čovjek sa svojim aktivnostima, djelovanjem procesa pedogeneze. Tlo je prirodna tvorevina, nastala složenim procesima. Najprije se usitnjavaju i razgrađuju stijene, odnosno razgradnja primarnih minerala od matične stijene, a zatim slijedi sinteza sekundarnih minerala. Razlika između tla i stijene je zapravo u sadržaju organske tvari-humusa. Humus čine ostaci uginulih organizama. Poljoprivredno tlo sadržava 0,5- 5 %, a tresetna tla i do 50 % organske tvari. U poljoprivrednim tlima sadržaj humusa je malen, ali on u tlo unosi i održava život. Njegova je uloga opskrba biljke vodom, zrakom i hranjivim tvarima. Zapravo najbitnija značajka tla je plodnost, po čemu se tlo bitno razlikuje od sedimenata. Najplodnije tlo je crnica, na kojoj se mogu uzgajati žitarice. Ovisno o vrsti tla, ono može povećavati svoj volumen ili ga smanjivati (ovisno o postotku vode koju sadrži). Tlo je nehomogeno i znatno je deformabilnije od sedimenta [12,15].



Slika 3. Izgled različitih vrsta tla

Tla prema vrsti dijelimo na:

1. koherentna tla- to su vezana tla - prah, glina, organsko tlo
2. nekoherentna tla- nevezana tla - šljunak, pijesak i njihove mješavine

U Hrvatskoj postoje prirodna i antropogena tla. U gorskoj Hrvatskoj prevladavaju isprana tla, dok se pojavljuje i reliktna crvenica i planinska crnica. U nizinskoj Hrvatskoj postoje razni tipovi tala. Uglavnom su to crnice, a ponegdje černozemi. Uz vlažna područja nalaze se močvarne crnice, odnosno močvarna ilovasta tla. Na gorama nizinske Hrvatske nalaze se isprane crnice, a pod utjecajem čovjeka nastaju tzv. antropogena tla [16].

Vrste tla u Hrvatskoj:

1. Crnica- plodno tlo zastupljeno u nizinskim krajevima
2. Crvenica- plodno tlo zastupljeno u primorskim krajevima
3. Ilovača
4. Pjeskovito tlo
5. Glineno tlo.

U tlo neki svrstavaju još i treset (tj. ugljen, koji se najčešće nalazi u šljuncima, između proslojaka) [16].

Osnovu tla čine elementi Zemljine kore kao što su Ca, Al, Fe, K, Na, Mg, Si i O₂ tj. njezina anorganska sastavnica, ali za održavanje života u tlu važna je njegoa organska sastavnica humus i organizmi koji održavaju ravnotežu između žive i nežive sastavnice. Udio čvrste faze je 50 % od kojeg je 45 % anorganskog porijekla a 5 % organskog, tekuću fazu čini voda s otopljenim sastojcima s 25 % udjela, a na plinovitu fazu otpada preostalih 25 % udjela (CO₂). Neživa organska tvar tla može se djelovanjem životinjskog svijeta i mikroorganizama razgraditi do vode, CO₂, NH₃ i biogenih elemenata ili se pretvoriti u humus. Količina i kvaliteta humusa utječe na strukturu tla, njegovu konzistenciju, gustoću, kapacitet za vodu te propusnost za vodu i prozračivanje. Humus je, zbog velikog kapaciteta sorpcije kationa, među glavnim izvorima hranjivih tvari za biljku te izravno utječe na promjene u mineraloškom sastavu tla. Oko 50 % opasnih zagađivala koja dopiju u tlo ostaje vezano za humus, što omogućuje njihov transport u biljno korijenje i podzemne vode [17,18].

Vodena faza je prenositelj hranjivih tvari i medij u kojemu se odvijaju biokemijske reakcije i najviše utječe na kemijska svojstva tla i sedimenta. Važna značajka vodene otopine u tlu je njezina koncentracija. Ona neprekidno prima nove tvari otapanjem čvrstih sastavnica tla ili ih gubi desorpcijom, taloženjem ili ispiranjem te se na taj način stalno mjenja koncentracija otopljenih tvari.

Mjerenjem specifične provodnosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla i sedimenta, kao posljedica prisutnih slobodnih iona, tj. topljivih soli u tlu. Kod prisutnosti CO₂ u vodi, topljivost većine soli se povećava.

Vrlo je važna i njena pH- vrijednost. Farmaceutici kao i njihovi ostaci, tj. antropogeni djelovi sadrže jedan ili više raspoloživih funkcionalnih skupina (kiselobazno). Veliki dio ovih spojeva disocira i ionski ovisi o pH. Sorpcija za organske tvari je bolja pri nižim pH-vrijednostima. Ako je više od 15 % tla i sedimenta zasićeno Na⁺ ionima onda su ona alkalna. Velika koncentracija Na⁺ iona nije poželjna jer njihova prisutnost u tlu razbija strukturu tla. Postoji aktivna i potencijalna kiselost. Aktivna kiselost ovisi o slobodnim vodikovim ionima u vodi tla i potječe uglavnom od anorganskih i fluvinskih kiselina i od hidrolize slabih lužina i jakih kiselina. Ako vezani vodikovi ioni mogu prijeći u otopinu tla onda je to potencijalna kiselost. Kiselost također nije dobra jer je smanjena pristupačnost hranjivih tvari. U tlu kao pufere djeluju smjese ugljične kiseline i karbonata te drugih organskih kiselina i njihovih soli [20].

Bitno je spomenuti i oksidacijsko-redukcijske procese. Glavni reducensi u tlima i sedimentima su sastojci mrtve organske tvari (C, N, S, NH₄⁺ i amino skupina), a oksidansi su kisik, oksidi željeza i mangana, nitrati i sulfati.

Jedno od najvažnijih karakteristika tla i sedimenta je njegova sposobnost vezanja i zadržavanja tla mehanički, fizikalnim silama, adsorpcijom, kemisorpcijom i biosorpcijom, odnosno njegova sorptivna moć. Sorptivna moć veća je za molekule i ione što je veći stupanj njihove raspršenosti. Humus znatno povećava kapacitet tla za sorpciju iona i tako poboljšava njegova puferska svojstva regulirajući ravnotežu između iona u vodenoj fazi tla i onih koji su izmjenjivo vezani na koloidnim česticama tla [17,18].

Kao fizikalne karakteristike bitno je spomenuti raspodjelu veličina čestica, strukturu, teksturu, gustoću te poroznost. Tekstura može biti pjeskovita i glinasta, struktura se proteže između raznih oblika i veličina strukturnih agregata, a što se tiče poroznosti tla i sedimenta, postoje sitno porozna, porozna, itd. Gustoća tla je veličina koja pokazuje koliko je neki volumen veće ili manje mase od istog volumena vode [11].

Jedna od najvažnijih strukturnih (teksturnih) obilježja sedimenta je veličina zrna jer je ona u uskoj vezi s fizikalnim, kemijskim i hidrodinamičkim uvjetima koji su vladali za vrijeme trošenja, transporta i taloženja detritusa. Veličine zrna se mogu kretati u širokim granicama,

od dimenzija glina pa do kamena, pa stoga i metode njihovih istraživanja mogu biti vrlo različite [14].

2.6. Sorpcija

Sorpcija i desorpcija važni su procesi jer reguliraju količinu farmaceutika u tlu [2]. Sorpcija je proces vezanja za sorbens odnosno to je selektivno upijanje tvari (plinova, para, kapljevina, krutina) od neke druge tvari i/ili prijanjanje jedne tvari uz drugu. Sorpcija znači nakupljanje, usisavanje, zgušćivanje jedne tvari od druge. Konkretno u našem slučaju to bi značilo zadržavanje tvari u tlu ili sedimentu. Adsorpcija i apsorpcija su različiti procesi. Adsorpcija je fizikalno-kemijski proces pri kojem atomi, molekule ili ioni ulaze u određeni plin, tekućinu ili čvrsti materijal i prodiru u unutrašnjost matice, odnosno upijaju se. Adsorpcija je sposobnost čvrste tvari (adsorbensa) da na svojoj graničnoj površini veže molekule iz okoline.

Adsorpcija se dijeli ovisno o privlačnim silama koja djeluju između adsorbensa i adsorbirane tvari na:

- Kemisorpciju- molekule se na površinu adsorbensa vežu kovalentnim kemijskim vezama pri čemu se oslobađa dosta topline, a ravnoteža se razmjerno sporo postiže.
- Ionska adsorpcija- nastaju ionske veze (djelovanje elektrostatskog naboja) pa se ne oslobađa toliko topline.
- Reverzibilna adsorpcija- postoje samo Van der Waalsove sile, adsorpcijska ravnoteža postiže se vrlo brzo, uz malo oslobođene topline.

Nikada se ne odvija samo jedan od spomenutih adsorpcijskih procesa već su prirodno uvijek zastupljene sve tri vrste adsorpcije, pri čemu jedna više ili manje prevladava [19,21].

Sorpcija farmaceutika utječe na kompleksiranje metala (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} i Fe^{3+}), vodikove veze, ionsku izmjenu, kationsko premošćivanje i hidrofobne učinke, a njihova sorpcija jako varira ovisno o tome radi li se o tlu ili sedimentima. Sorpcija ovisi o fizikalno-kemijskim svojstvima tla i sedimenta, ali i o svojstvima farmaceutika. Vrlo različiti energetski odnosi u tlu uvjetuju brojne reakcije jer tlo je polifazni sustav u kojem su sastojci tla u različitim spojevima i stanjima. Sorpcija utječe na svojstva i dinamiku tla. Poznavanje sorpcije na tlo i sediment je važno za razumijevanje utjecaja i ponašanja zagađivala u okolišu kao što su farmaceutici [2,3].

2.6.1. Adsorpcijske izoterme [22]

Adsorpcijske izoterme su grafički prikazane ovisnosti volumena ili mase adsorbirane tvari na adsorbensu i primijenjenog tlaka (koncentracije, mase) tvari koja se adsorbira. Linija koja povezuje vrijednosti u grafu pri istoj temperaturi naziva se adsorpcijska izoterma. Izoterme su nazvane prema imenima autora. Poznate su Freundlichova, Langmuirova, Dubinin-Radushkevicheva i mnoge druge izoterme. Adsorpcijske izoterme služe za bolje razumijevanje procesa adsorpcije i učinaka adsorpcije pri različitim temperaturama. Linearna izoterma je najjednostavniji model opisivanja sorpcije. Ona slijedi Henryev zakon na primitivnoj razini, a K_d se definira kao odnos između ravnotežne koncentracije ispitivane tvari u sorbentu i njegove vodene otopine [3,21].

Tablica 2. Prikaz jednadžbi i linearnog oblika sorpcijskih izoterma

IZOTERME	JEDNADŽBA	LINEARNI OBLIK	GRAFIČKI PRIKAZ
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$	$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
Tempkin	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T C_e)$	$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(C_e)$	q_e vs. $\ln(C_e)$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2 \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2

Langmuirova izoterma

To je najčešće korištena adsorpcijska izoterma. Langmuirova izoterma temelji na pretpostavci da se adsorpcija odvija na energetski ujednačenoj površini adsorbensa te da svaki adsorpcijski centar može vezati samo jednu molekulu adsorbata. Time mogućnost vezanja ovisi o stupnju pokrivenosti površine. Proces adsorpcije završava kada se dostigne konačan kapacitet za određeni adsorbens koji odgovara monomolekularnom sloju adsorbirane tvari na površini adsorbensa, a koji ne ostvaruju međusobno nikakvu interakciju. Maksimalni adsorpcijski kapacitet, q_m , govori nam o zasićenosti monomolekularnog sloja na površini adsorbensa, dok Langmuirova konstanta, K_L , govori o energiji adsorpcije.

Langmuirova konstanta:

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0)$$

R_L govori o prirodnom adsorpcijskom procesu, te može poprimiti vrijednosti:

$R_L > 1$, nepovoljan

$R_L = 1$, linearan

$0 < R_L < 1$, povoljan

$R_L = 0$, ireverzibilan.

Vrijednosti R_L u intervalu 0-1 upućuje da je adsorpcijski proces povoljan

Langmuirova jednačba ima sljedeći oblik:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

Linearizirani oblik:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m C_e}$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_L – Langmuirova konstanta (L/mg)

Freundlichova izoterma

Kod Freundlichove izoterme se adsorpcija ne odvija samo stvaranjem monomolekularnog sloja nego je moguć nastanak i višemolekularnog sloja adsorbiranih čestica. Moguća je i interakcija među adsorbiranim molekulama. Energija adsorpcije ovisi o stupnju pokrivenosti površine adsorbensa adsorbatom. Ona opisuje adsorpciju u sustavima s visoko heterogenom površinom. Freundlichov model pretpostavlja da su adsorpcijska mjesta na adsorbensu eksponencijalno raspoređena u odnosu na toplinu adsorpcije. Freundlichova konstanta nam govori o relativnom adsorpcijskom kapacitetu adsorbensa, a vrijednost $1/n$ je pokazatelj jačine adsorpcije. Ukoliko je vrijednost $1/n$ manja od jedan, smatra se da je adsorpcijski proces velikog intenziteta. K_F i n mogu se izvesti iz eksperimentalnih podataka linearnom regresijom logaritamskog oblika.

Freundlichova jednačba ima sljedeći oblik:

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

Linearizirani oblik:

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

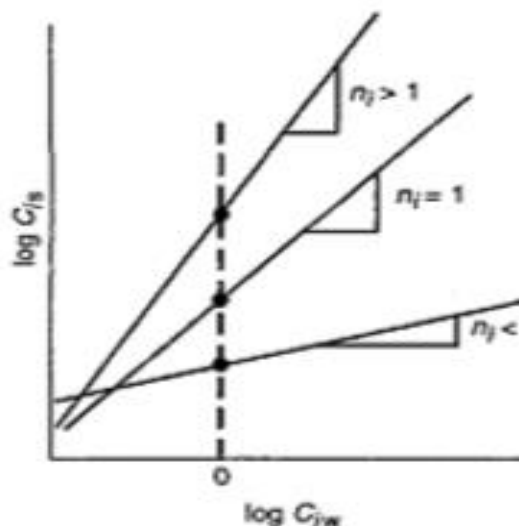
gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

K_F – Freundlichova konstanta (mg/g)(mg/L)^{1/n}

n – parametar koji se odnosi na jačinu adsorpcije



Slika 4. Grafički prikaz Freundlichovih izoterma za tri različita slučaja, $n > 1$, $n = 1$, $n < 1$

Temkinova izoterma

Temkinov model adsorpcijske izoterme govori o tome da postoji linearna ovisnost između adsorbata i adsorbensa, a posljedica toga je smanjenje topline adsorpcije za sve molekule u monosloju. To znači da toplina adsorpcije svih adsorbiranih molekula u sloju linearno opada s povećanjem stupnja pokrivenosti površine adsorbensa. Primjena Temkinovog modela moguća je ako je mehanizam adsorpcije takav da postoji jednolika raspodjela energije vezanja sve do neke maksimalne energije vezanja. Konstante Temkinove jednadžbe se određuju iz ovisnosti ravnotežne koncentracije i ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta. Konstanta A_T govori o Temkinovom adsorpcijskom potencijalu i odnosu ravnotežne energije vezanja prema maksimalno mogućoj ostvarenoj energiji vezanja. Konstanta b je pokazatelj topline adsorpcije.

Prikazuje se jednadžbom:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T C_e)$$

Linearni oblik:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(A_T) + \left(\frac{RT}{b}\right) \ln(C_e)$$

Pri čemu je:

$$B_T = \frac{RT}{b}$$

Gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

A_T – konstanta ravnotežnog vezanja (L/g)

b – konstanta topline adsorpcije (J/mol)

T – temperatura (K)

R – opća plinska konstanta (J/mol K)

B_T – konstanta povezana s topline adsorpcije

Dubinin-Radushkevicheva izoterma

Dubinin-Radushkevicheva adsorpcijska izoterma opisuje značenja slobodne energije u adsorpcijskim procesima i mehanizma Gaussove raspodjele energije na heterogenim površinama adsorbensa. Koristi se za određivanje vrste adsorpcije (fizikalna ili kemijska) pomoću slobodne energije. Slobodna energija je definirana kao promjena energije potrebne za premještanje molekule s adsorpcijskog mjesta, na kojem se trenutno nalazi, na beskonačnu udaljenost u otopinu. Ako je vrijednost slobodne energije, E , manja od 8 kJ/mol znači da je prisutna fizikalna adsorpcija, a ako je slobodna energija, E , između 8 i 16 kJ/mol odvija se kemisorpcija.

Jednadžba glasi:

$$q_e = q_m \exp(-K_{DR} \varepsilon^2 \varepsilon^2)$$

Linearni oblik:

$$\ln q_e = \ln q_m - K_{DR} \varepsilon^2$$

Pri čemu je:

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

Količinu slobodne energije moguće je izračunati prema jednadžbi:

$$E = \frac{1}{\sqrt{(2K_{DR})}}$$

gdje je:

q_e – ravnotežni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

ε – Polanyiev potencijal (-)

C_e – ravnotežna koncentracija adsorbirane tvari (mg/L)

q_m – maksimalni adsorpcijski kapacitet (mg/g)

K_{DR} – Dubinin-Raduschkevicheva konstanta ($\text{mol}^2 / \text{kJ}^2$)

T – temperatura (K)

R – opća plinska konstanta (J/mol K)

E – slobodna energija (kJ/mol)

2.6.2. Koeficient raspodjele [23]

Koeficijentom raspodjele K_d , opisan je omjer ukupne ravnotežne koncentracije u čvrstoj i u vodenoj fazi u stanju ravnoteže. Na osnovu njegove vrijednosti može se procijeniti kojom je mjerom određeni analit vezan za čvrstu fazu. Opisana je kemijskom formulom:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e}$$

Jakost sorpcije prvenstveno ovisi o sastavu tla/sedimenta, jer najveću ulogu u ukupnoj sorpciji ima organski materijal koji je prisutan u različitim količinama u tlu i sedimentu. Kod jake sorpcije između analita i čvrste faze, koeficijent raspodjele ima visoke vrijednosti, dok kod slabije sorpcije ima niže vrijednosti. Kako bi se sorpcija mogla što uspješnije procijeniti uvodi

se koeficijent sorpcije K_{oc} koji govori o sadržaju organskog ugljika prisutnog u tlu ili sedimentu. K_{oc} je funkcija sadržaja organskog ugljika i koeficijenta raspodjele K_d .

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

Fizikalno-kemijske karakteristike analita koji se veže za čvrstu fazu te pH-vrijednost sredine u kojoj se odvija sorpcija također utječu na koeficijent raspodjele. Smanjenjem pH-vrijednosti jakost sorpcije kationskih oblika raste i K_d se povećava, dok se povećanjem pH-smanjuje vrijednost koeficijenta K_d jer prevladavaju anionske vrste koje nisu dostupne za kationsku izmjenu ili neutralnu adsorpciju unutar tla ili sedimenta.

2.7. Kinetika sorpcije [24]

Radi razumijevanja sorpcije farmaceutika na tlo i sediment potrebno je provesti kinetičku analizu kako bi se odredili parametri koji utječu na brzinu procesa. U ovom radu opisani su pseudokinetički model prvog reda, pseudokinetički model drugog reda i model unutarčestične difuzije s ciljem ispitivanja kontrolnog mehanizma sorpcije.

U Tablici 3 prikazani su diferencijalni i integralni oblik navedenih kinetičkih modela sorpcije.

Tablica 3. Nekoliko kinetičkih modela mehanizma sorpcije

MODEL	DIFERENCIJALNI OBLIK	INTEGRALNI OBLIK
Pseudokinetični model I. reda (Lagergren)	$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_2t})$
Pseudokinetički model II. reda (Hoo)	$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$	$q_t = q_e \left(\frac{q_e k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \right)$
Model unutarčestične difuzije (Weber-Morris)	$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_{int}}{2} t^{-1/2}$	$q_t = k_{int} t^{1/2}$

Ako se na dobivene experimentalne podatke može primijeniti jednadžba u kojoj je ovisnost $\log(q_e - q_t)$ o t linearna onda se govori o pseudokinetičkom modelu prvog reda.

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} t$$

gdje je:

q_e - ravnotežna koncentracija,

q_t - koncentracija u vremenu t

k_1 - konstanta brzine adsorpcije pseudo prvog reda.

Konstante k_1 i q_e , mogu se odrediti iz nagiba i odsječka pravca.

Pseudokinetički model drugog reda može se opisati: grafički linearnom ovisnosti t/q_t o t i jednadžbom.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2(q_e)^2} + \frac{t}{q_e}$$

gdje je: k_2 konstanta brzine adsorpcije pseudo drugog reda.

Vrijednosti k_2 i q_e određuju se iz odsječka i nagiba linearne ovisnosti t/q_t o t .

Inicijalna brzina sorpcije (h) može se izračunati iz sljedećeg izraza:

$$h = k_2 q_e^2$$

Adsorpcija je općenito složen postupak koji se sastoji od više koraka. On uključuje transport otopljene tvari iz vodene faze na površini krutih čestica i zatim difuzije molekula otopljene tvari u unutrašnjost pora. Budući da je difuzija najčešće najsporiji proces, stoga on određuje brzinu sorpcije.

Model unutarčestične difuzije:

$$q_t = k_d t^{0,5} + C$$

Ovisnost q_t o $t^{0,5}$ može predstavljati multilinearost što upućuje da se tijekom adsorpcijskog procesa odvija dva ili više koraka. Unutarčestična konstanta brzine k_d se određuje iz nagiba pravca, a C iz odsječka. Vrijednost C daje informaciju o debljini graničnog sloja.

Kinetika sorpcije može se opisati s mehanističke točke gledišta. Ukupni proces sorpcije može biti kontroliran pomoću jednog ili više koraka, npr. površinske difuzije, difuzije pora, vanjske

difuzije i sorpcije na površini pora. Kad je sorbens porozan, međustanična difuzija često igra važnu ulogu. Tijekom brzog miješanja, prijenos difuzijske mase može biti povezan s difuzijskim koeficijentom, koji dobro opisuje eksperimentalne sorpcijske podatke [2].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

U Tablici 4 su prikazane kemikalije korištene u eksperimentu.

Tablica 4. Kemikalije korištene tijekom eksperimenta

NAZIV	STUPANJ ČISTOĆE	PROIZVOĐAČ
Kalcijev klorid, CaCl ₂	<i>p.a.</i>	POCH, Poljska
Natrijev azid, NaN ₃	<i>p.a.</i>	Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska
Metanol, MeOH	HPLC	J. T. Baker, Nizozemska
HCl	<i>p.a.</i>	Biovit d.o.o., Varaždin, Hrvatska
NaOH	<i>p.a.</i>	Gram-mol d.o.o., Zagreb, Hrvatska

3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar

Prazikvantel je antihelmitik koji se koristi za liječenje parazitnih infekcija. Organski je spoj koji je derivat izokinolina. Karakteristike prazikvantela su opisane u Tablici 1.

3.1.3. Sedimenti i tla te njihove fizikalno-kemijske značajke

Svi uzorci su uzeti sa područja Republike Hrvatske. Uzorci tla su uzeti sa područja Bruvna, Doline, Gračaca, Josipovca i Topuskog, a uzorci sedimenta s rijeke Une u mjestu Birovača, s rijeke Gline, Lonje, Save i Studene.

Tlo i sediment su vrlo kompleksni uzorci. Radi proučavanja sorpcije i dobivanja što jasnije slike o tome što može utjecati na sorpciju jako je važan mineralni sastav sedimenta i tla. U Tablicama 5 i 6 nalazi se karakterizacija odabranih sedimenta i tla, poput kemijskog i fizikalnog sastava. Sorpcija različitih tvari pa tako i ispitivanog prazikvantela uvelike ovisi o tim karakterističnim svojstvima tla/sedimenta i rezultat je njihove interakcije.

Tablica 5. Fizikalno-kemijska svojstva ispitivanih tla [25]

	Bruvno	Dolina	Gračac	Josipovac	Topusko
w(KP), %	45,20	42,00	56,65	38,31	29,90
w(G), %	0,10	0,05	0,05	0,057	0,05
w(P), %	0,15	0,30	0,10	0,16	0,25
w(SP), %	54,55	57,65	43,20	61,47	70,50
pH (u 0,01 M CaCl₂)	7,09	6,37	7,25	6,00	6,58
Provodnost, μS/cm	115,30	149,80	44,60	144,3	196,00
TDS, mg/L	73,79	95,87	28,54	92,4	125,44
w(humus), %	3,48	3,95	1,52	11,59	5,06
w(CaCO₃), g/kg	94,00	4,38	797,14	0,003	35,02
Zn, μg/10 g	8,45	24,08	6,64	384,40	275,44
Cu, μg/10 g	16,00	84,00	12,46	231,84	91,23
Fe, μg/10 g	202,08	830,45	245,60	3046,90	1674,25
Mn, μg/10 g	95,35	351,60	225,68	275,24	1067,00

Tablica 6. Fizikalno- kemijska svojstva ispitivanih sedimenata [25]

	Birovača	Glina	Lonja	Sava	Studena
w(KP), %	0,59	11,10	14,50	17,05	33,21
w(G), %	0,15	0,05	0,05	0,05	0,092
w(P), %	0,20	0,25	0,25	0,25	0,24
w(SP), %	99,06	88,60	85,20	82,65	66,45
pH (u 0,01 M CaCl₂)	4,70	6,97	7,19	6,98	3,92
Provodnost, $\mu\text{s/cm}$	13,30	115,50	127,40	247,00	26,4
TDS, mg/L	8,51	73,92	81,54	158,08	16,9
w(humus), %	1,51	3,00	1,35	3,62	2,77
w(CaCO₃), g/kg	3,47	4,38	86,27	338,99	0,003
Zn, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	32,94	57,58	48,65	153,68	43,90
Cu, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	52,92	55,44	50,69	80,85	55,04
Fe, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	329,60	1160,58	1429,25	2898,00	797,05
Mn, $\mu\text{g}/10\text{ g}$	24,51	603,93	266,85	439,05	218,00

Rezultati analize količine krupnog pijeska (KP), gline (G), praha (P) i sitnog pijeska (SP) nam ukazuju na to da svi ispitivani uzorci tla i sedimenata pripadaju pjeskuljama jer u njihovoj strukturi prevladavaju krupni i sitni pijesak.

Prema pH vrijednostima koje su izmjerene, uzorci tla iz Doline i Josipovca su slabo kisela tla, uzorci Bruvna i Topuskog su neutralna tla, a uzorak Gračaca je alkalno tlo. Kod pH vrijednosti uzoraka sedimenata, uzorci Studena i Birovača odgovaraju kiselim sedimentima, dok uzorci Glina, Lonja i Sava odgovaraju neutralnim sedimentima.

Kako bi procijenili prisutnost topljivih soli u tlu i sedimentima mjerimo specifičnu provodnost. Najmanju specifičnu provodnost kao i koncentraciju ukupno otopljenih soli (TDS) pokazuje uzorak tla Gračac i uzorak sedimenta Birovača, a najveću vrijednost provodnosti pokazuje uzorak tla Topusko te uzorak sedimenta Sava.

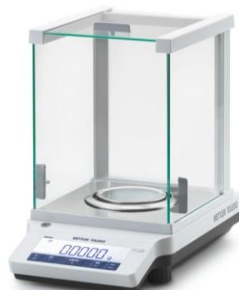
Udio humusa u ispitivanim uzorcima tla i sedimenta pokazuje da uzorak tla Gračac je slabo humozno tlo (1-3 %), tlo Dolina i Bruvno dosta humozno (3-5 %), tlo Topusko jako humozno (5-10 %) dok tlo Josipovac jedino pripada kategoriji vrlo jako humoznih tla (>10 %). Najmanji udio humusa očekivano imaju sedimenti ito najmanje Birovača, Lonja i Studena i spadaju u slabo humozne sedimente. Sediment Glina se nalazi na granici između slabo humoznih i dosta humoznih sedimenta, a sediment s najvećim udjelom humusa je sediment Sava koji spada u skupinu dosta humoznih sedimenta.

Karakterizacija sedimenta i tala s područje Republike Hrvatske jasno pokazuje da analizirani uzorci imaju željezo kao nazastupljeniji mikroelement [25].

3.2. Instrumenti

3.2.1. Analitička vaga

O njezinoj ispravnosti i preciznosti ovisi točnost rezultata analize. Analitička vaga je instrument za precizno određivanje mase tvari. Za eksperiment je korištena analitička vaga Mettler Toledo XA105DU (Slika 5). Maksimalan kapacitet 120 g, a mogućnost očitavanja je 0,01 mg.



Slika 5. Analitička vaga Mettler Toledo
XA105DU

3.2.2. Tehnička vaga



Slika 6. Tehnička vaga Scaltec SP0 51

Vaga je instrument za mjerenje mase. Preciznost tehničkih vaga je manja od analitičke i kreće se od 0,001 g do 0,1 g, ali za razliku od analitičke vage, mogu vagati predmete i do nekoliko kilograma težine. Elektronske tehničke vage na svojoj gornjoj strani obično imaju platformu na koju se stavlja predmet koji se važe. Korištena je tehnička vaga Scaltec SP0 51 (Slika 6) čija je mogućnost očitavanja 0,01g, a maksimalan kapacitet 310 g.

3.2.3. Mućkalica



Slika 7. Mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080

Mučkalica je instrument koji koristimo za mućkanje uzoraka. Mućkalica ima mogućnost podešavanja temperature u intervalu od 5-80 °C i brzine 25-500 okretaja/min te ima alarm pa se može namjestiti željeno vrijeme mućkanja. Korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080 (Slika 7).

3.2.4. pH-metar

pH-metar je uređaj za mjerenje pH-vrijednosti uzoraka. Za mjerenje pH korišten je elektronski instrument pH-metar Mettler Toledo, S 20 SevenEasy, Švicarska (Slika 8).



Slika 8. pH-metar Mettler Toledo S20 SevenEasy

3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Analiza uzorka nakon mućkanja provedena je na UHPLC Agilent Series 1290 (Slika 9) uređaju koji ima vakumski degazer, automatski dodavač uzorka, termosta i binarnu pumpu. Korištena je kolona Agilent punjenom C18 sorbensom Agilent SB-C 18. Dimenzije kolone su 50 x 2,1 mm, a promjer čestica unutar kolone je 1,8 μ m.

UHPLC uređaj je spojen na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS kojim su detektirani analiti. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu.



Slika 9. Tekućinski kromatograf UHPLC (Agilent Series 1290) sa spektrometrom masa

3.3. Opis rada

3.3.1. Priprema standardnih otopina prazikvantela

Standardne otopine prazikvantela se pripremaju u koncentraciji 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1 i 2 mg/L. Otapanjem 1 mg prazikvantela u 500 mL 0,1 M, 0,01 M i 0,001 M otopine CaCl_2 dobije se koncentracija od 2 mg/L, a zatim se daljnjim razrijeđenjem u otopinama CaCl_2 dobiju ostale koncentracije otopina prazikvantela.

3.3.2. Priprema uzorka i određivanje sorpcije mućkanjem

Prethodno osušeni i usitnjeni, a zatim prosijani kroz sito 0,2 μm uzorci tla i sedimenta se važu u masi od 1,00 g na tehničkoj vagi. Svaki uzorak se važe tri puta (3 x 1,0 g) jer se za svaki uzorak pri istim uvjetima mjerenje provodi 3 puta s ciljem dobivanja što točnijih rezultata. Na izvagane uzorke tla i sedimenta doda se 2,0 mg natrijevog azida, koji se prethodno izvagao na analitičkoj vagi, radi sprječavanja mikrobiološke razgradnje. U svaki uzorak se dodaje po 10 mL standardne otopine prazikvantela različitih koncentracija (0,1, 0,5 i 2 mg/L) koje su napravljene međurazrijeđenjem s otopinom 0,01 M CaCl_2 . Nakon dodavanja standardnih otopina uzorci se stavljaju na mućkanje određeno vrijeme (10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h i 24 h) pri sobnoj temperaturi od 25 °C u zatamljenom prostoru kako bi se izbjegla eventualna fotorazgradnja prazikvantela. Različita vremena mućkanja se provode kako bi se utvrdilo vrijeme potrebno za postizanje maksimalne sorpcije te kako bi se svi ostali eksperimenti provodili na tom vremenu mućkanja. Nakon mućkanja tekući, bistri

dio se odijeli, profiltrira preko malog 0,45 μm membranskog filtra i prebacuje pomoću šprice u vijalice. Potom slijedi snimanje uzoraka na HPLC uređaju. Također zbog utjecaja matice sedimenta potrebno je na identičan način pripremiti slijepi uzorak u kojem se nalazi samo uzorak sedimenta ili tla s otopinom 0,01 M CaCl_2 .

Budući je utvrđeno da se mućkanjem 24 h ostvaruje maksimalna sorpcija prazikvantela na uzorke tla i sedimenta, svi uzorci tla i sedimenta u daljnjim eksperimentima mućkani su 24 h u kontaktu s otopinama različitih koncentracija (0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1 i 2 mg/L) pri različitim pH-vrijednostima (pH 5,0; 6,6 i 8,0). Na identičan način su provedeni eksperimenti i za standardne otopine prazikvantela pripremljene u 0,1 M i 0,001 M CaCl_2 .

3.3.3. Određivanje desorpcije mućkanjem

Desorpcija se određuje nakon što je proces određivanja sorpcije završio. Početni dio eksperimenta je isti, odnosno uzorci tla i sedimenti se mućkaju 24 h sa standardnom otopinom prazikvantela koja je prethodno pripremljena u 0,01M CaCl_2 . Vrijeme mućkanja (24h) određeno je na temelju preliminarnih ispitivanja (mućkanje uzoraka tla i sedimenta sa standardnom otopinom pripremljenoj u 0,01 M CaCl_2 pri različitim vremenima: 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h i 24 h). Nakon isteka 24 h, odnosno postignute ravnoteže, slijedi desorpcija. Prvo je potrebno odekantirati bistru otopinu od uzorka tla i sedimenta, zatim dodati svježju otopinu CaCl_2 koncentracije 0,01M i potom staviti na mućkanje. Mućkanje se provodi pri identičnim vremenima (10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1 h, 2 h, 4 h, 6 h, 18 h i 24 h) kao što je opisano ranije u procesu sorpcije. Nakon mućkanja analiza uzoraka se ponovno provodi na HPLC kromatografu.

3.3.4. Analiza uzorka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Nakon sorpcije i desorpcije prazikvantela na sedimente i tla, uzorci i standardne otopine su analizirani pomoću UHPLC kromatografu vezanog za spektrometar masa. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. Pokretna faza sastoji se od 0,1 % mravlje kiseline u H_2O (A) i 0,1 % mravlje kiseline u acetonitrilu (B) uz gradientno eluiranje. Gradient pokretne faze prikazan je u Tablici 7:

Tablica 7. Gradijent pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

Vrijeme (min)	Volumen otapala, A (%)
0,00	50
0,30	70
0,50	70
1,00	70
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 μ L uzorka. Protok tijekom analize je iznosio 0,35 mL/min. Budući se radi o gradijentu pokretne faze, prije samog injektiranja uzorka potrebno je kolonu predhodno uravnotežiti. Za to je potrebna 1 minuta.

Svaka analiza provedena je pri sljedećim uvjetima izvora iona spektrometra masa:

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

Snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja napravljena je uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Prazikvantel je identificiran na temelju masenih spektara i vremena zadržavanja iako m/z omjer molekuskog iona (Tablica 8) vrlo često može biti dovoljan za identifikaciju prisutnog analita.

Kvantitativna analiza provodila se integriranjem kromatograma, odnosno očitavanjem površine ispod odgovarajuće kromatografske krivulje. Nakon očitavanja površina ispod krivulja uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otopina i uzoraka te se odredila iskoristivost i relativno standardno odstupanje.

Tablica 8. Uvjeti LC-ESI-MS-MS analize za analizu uzoraka

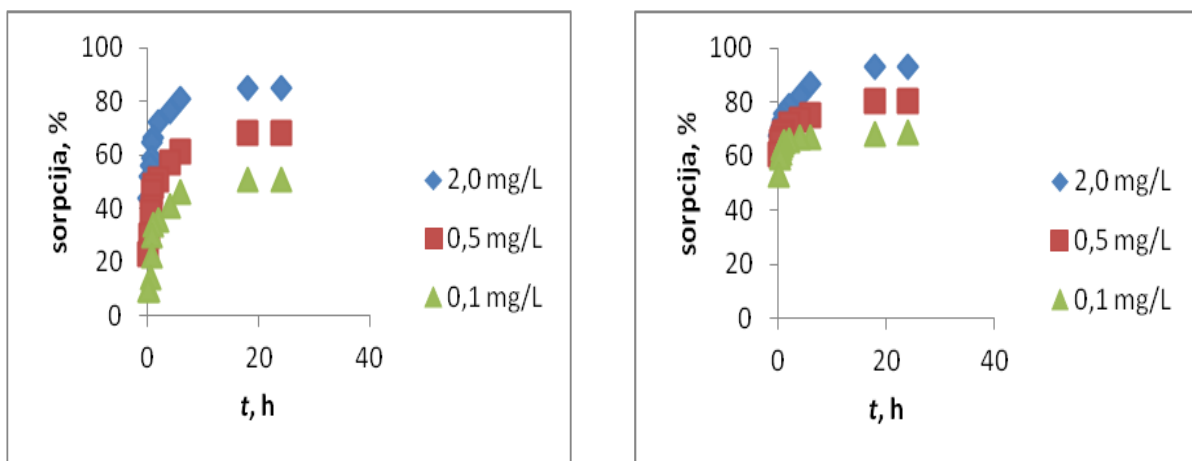
	Vrijeme zadržavanja (min)	Prekursor ion (<i>m/z</i>)	Rezultirajući ion (<i>m/z</i>)	Fragmentor	Energija sudara (eV)
Prazikvantel	1,28	313,0	203,00	380	200

4.REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju prazikvantela

Omjer sediment/otopina ili tlo/otopina farmaceutika ovisi o relativnom stupnju željene sorpcije i koeficijentu sorpcije ispitivanog farmaceutika, K_d . Taj podatak se može pronaći predhodno u literaturi ili se može procjeniti. Prije mućkanja i određivanja afiniteta sorpcije potrebno ga je odrediti, a obično se uzima interval stupnja sorpcije 20-50 %, jer je u tom intervalu koncentracija dovoljno visoka za mjerenje u vodenom mediju što je važno u slučaju jake sorpcije. Prazikvantel nema literaturno dostupnih podataka te smo krenuli s omjerom sorbens/otopina 1:10 i to se pokazalo kao dobar odabir.

Kako bi odredili vrijeme mućkanja uzorka s otopinom prazikvantela pri kojem će se odvijati maksimalna sorpcija bilo je potrebno napraviti preliminarna ispitivanja. Ispitivanje se provelo tako da se po jedan uzorak tla Josipovac i uzorak sedimenta Lonja mućkao u različitim vremenskim intervalima (10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata) s otopinama prazikvantela različitih koncentracija (0,1, 0,5 i 2 mg/L). Rezultati su prikazani na Slici 10.

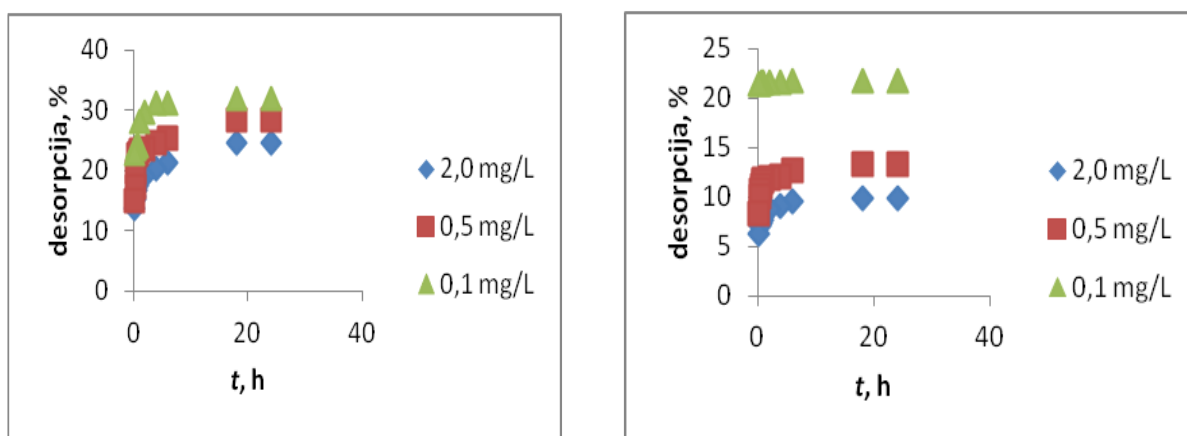


Slika 10. Sorpcija otopine prazikvantela koncentracija 0,1, 0,5 i 2 mg/L u ovisnosti o vremenu za uzorak tla Josipovac (desno) i uzorak sedimenta Lonja (lijevo)

Iz grafa za sorpciju može se vidjeti da je najveća promjena u količini sorbiranog prazikvantela na tlo i sediment u prvih sat vremena mućkanja, a nakon 6 odnosno 18 sati mućkanja nema

velike promjene u sorpciji prazikvantela na uzorcima tla Josipovac i sedimenta Lonja ovisno o koncentraciji. Na osnovu toga se može zaključiti da je maksimum sorpcije postignut nakon 18 sati mućkanja, neovisno o koncentraciji, ali radi jednostavnosti provedbe eksperimenata svi daljnji eksperimenti provodit će se s mućkanjem u trajanju 24 h. Možemo isto tako primjetiti da se veća adsorpcijska djelotvornost postiže pri višim koncentracijama prazikvantela u otopini u oba ispitana slučaja.

Na vrlo sličan način provedeni su i eksperimenti za određivanje vremena potrebnog za ostvarivanje maksimalne desorpcije prazikvantela sa istim uzorkom tla i sedimenta. Rezultati su prikazani na Slici 11.



Slika 11. Desorpcija otopine prazikvantela koncentracija 0,1, 0,5 i 2 mg/L u ovisnosti o vremenu za uzorak tla Josipovac (desno) i uzorak sedimenta Lonja (lijevo)

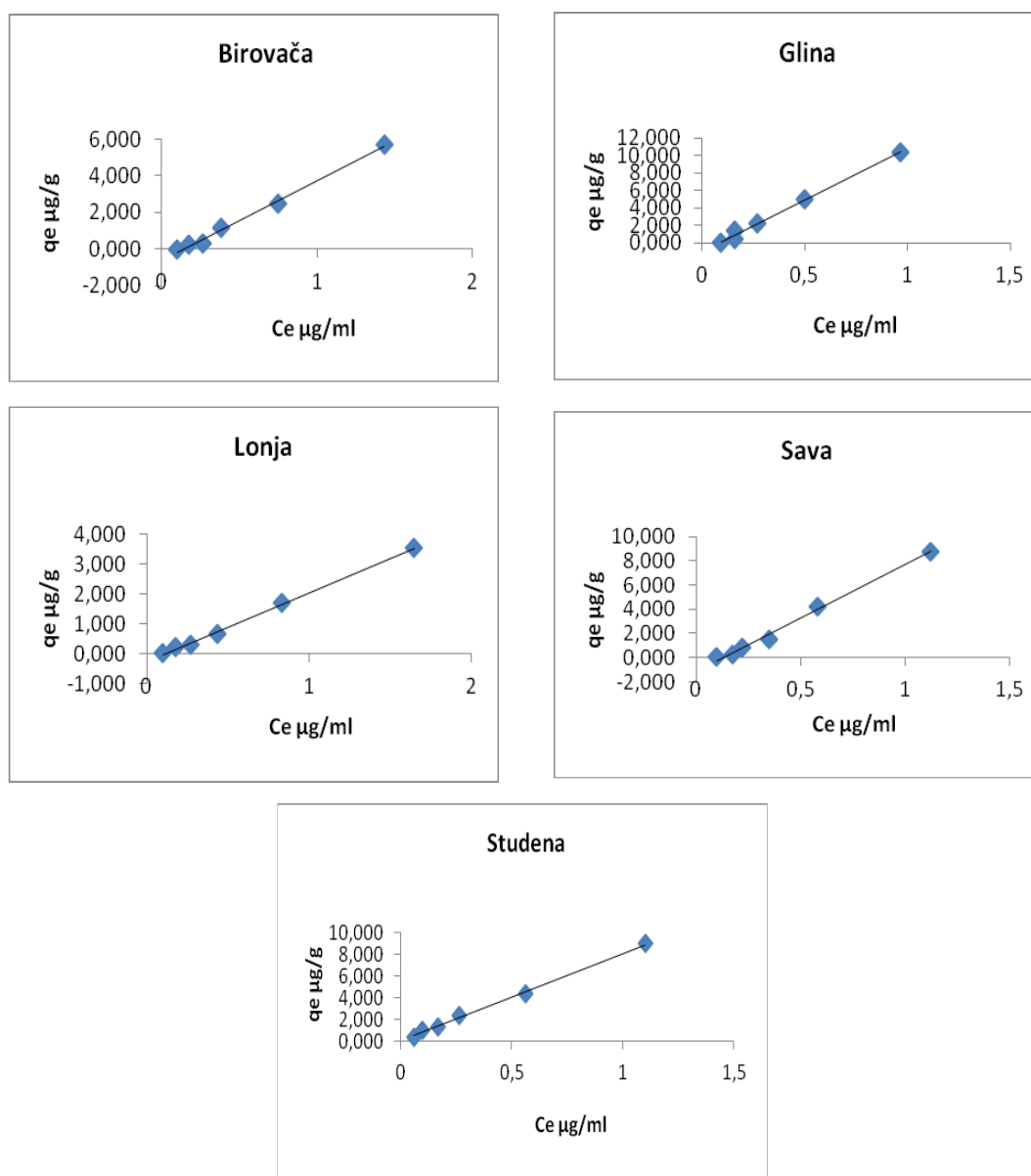
Iz grafa za desorpciju prazikvantela istih koncentracija kao i za sorpciju u ovisnosti o vremenu za dane uzorke tla i sedimenta, može se primjetiti da se više prazikvantela desorbira pri nižim ispitivanim koncentracijama te da je desorpcija najintenzivnija u prva 3 do 4 h nakon čega je približno konstantna.

4.2. Sorpcijske izoterme

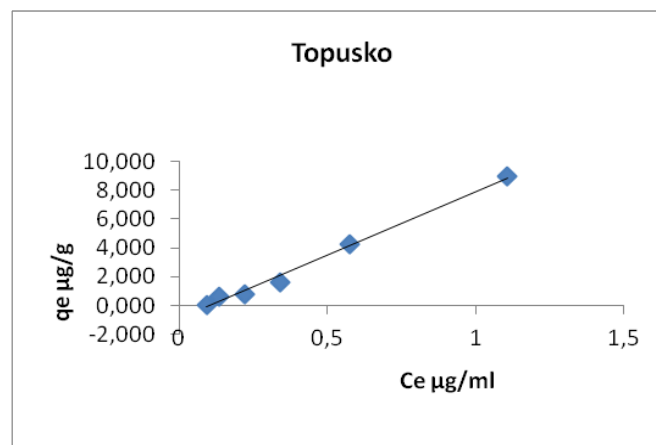
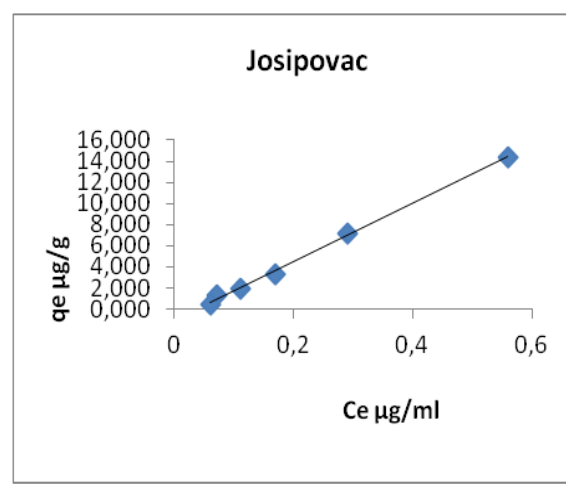
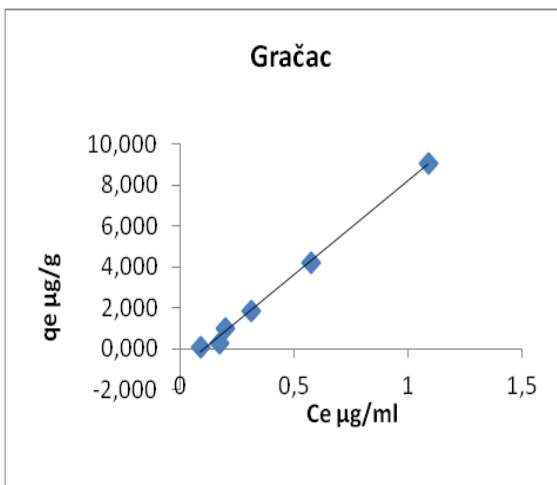
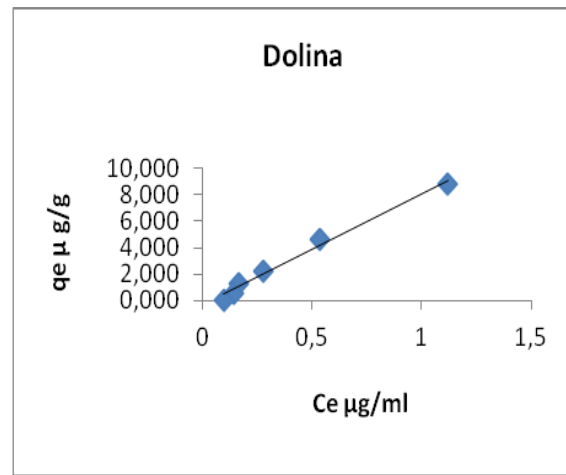
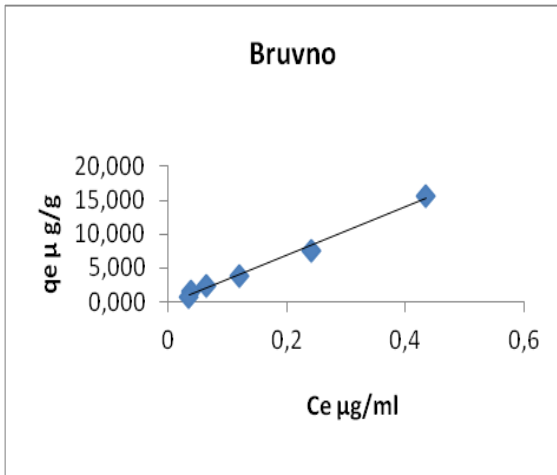
U ovom radu sorpciju prazikvantela ispitalo se pomoću linearnog modela izoterme, Freundlichovog te Dubinin-Radushkevichog modela izoterme jer su njihove vrijednosti R^2 ukazivale na najbolje slaganje eksperimentalnih podataka. Na opisani način ispitalo se se ionska jakost i utjecaj pH otopine prazikvantela na sva ispitivana tla i sedimente.

4.2.1. Utjecaj ionske jakosti na proces sorpcije prazikvantela na prirodno tlo i sedimente

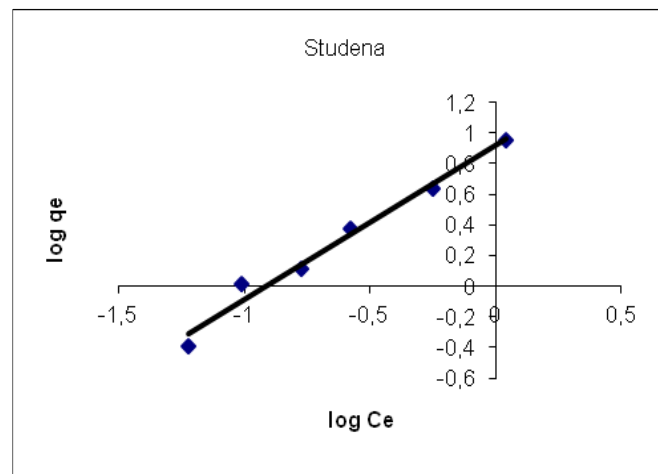
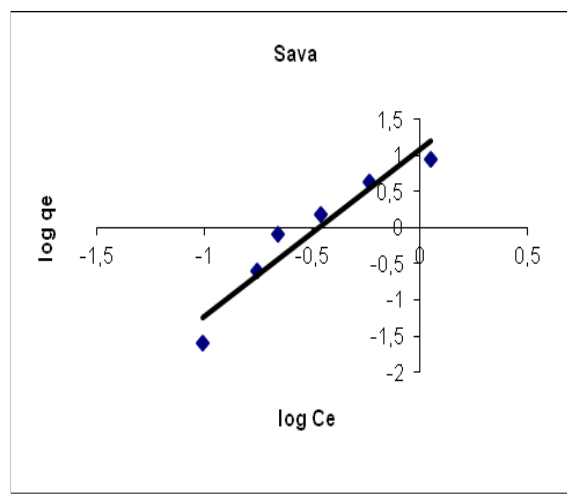
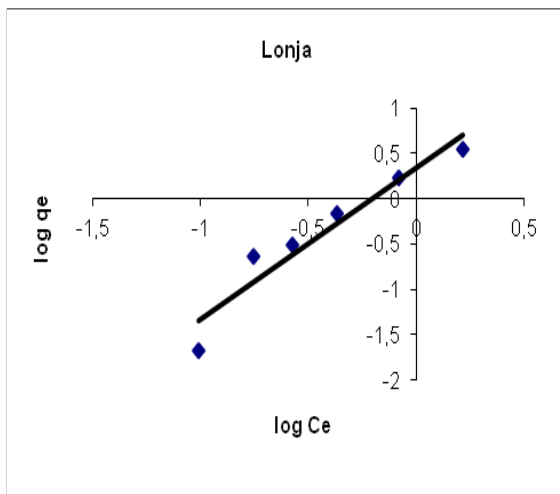
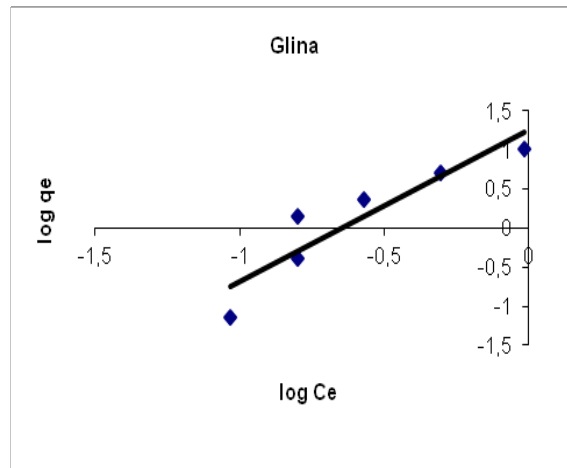
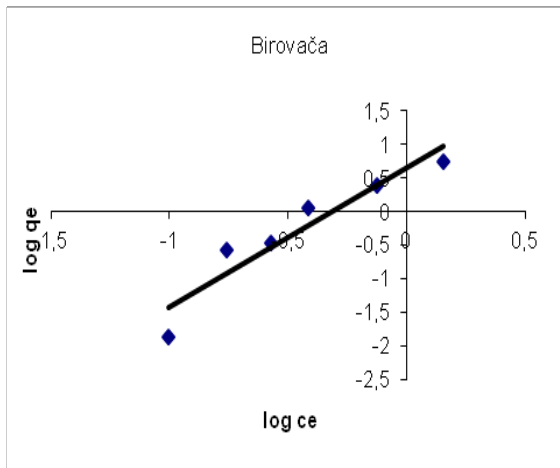
Svi provedeni eksperimenti rađeni su s deioniziranom vodom i pri različitim koncentracijama (0,001, 0,01 i 0,1 M) CaCl_2 kako bi se mogao ispitati utjecaj ionske jakosti otopine prazikvantela na ispitivane uzorke tla i sedimentata. Rezultati su prikazani na Slikama 12 - 17 i u Tablicama 9 i 10 .



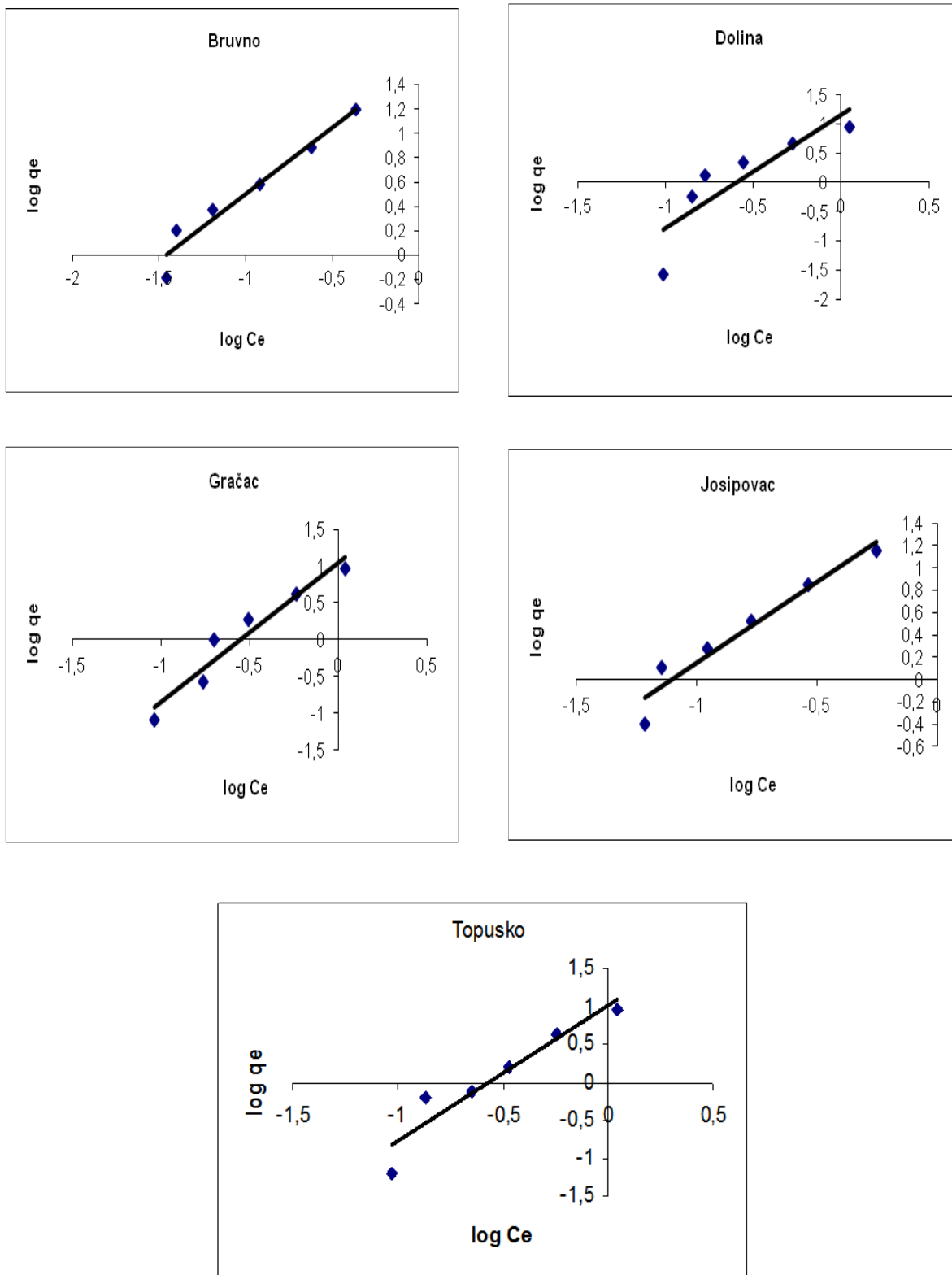
Slika 12. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl_2



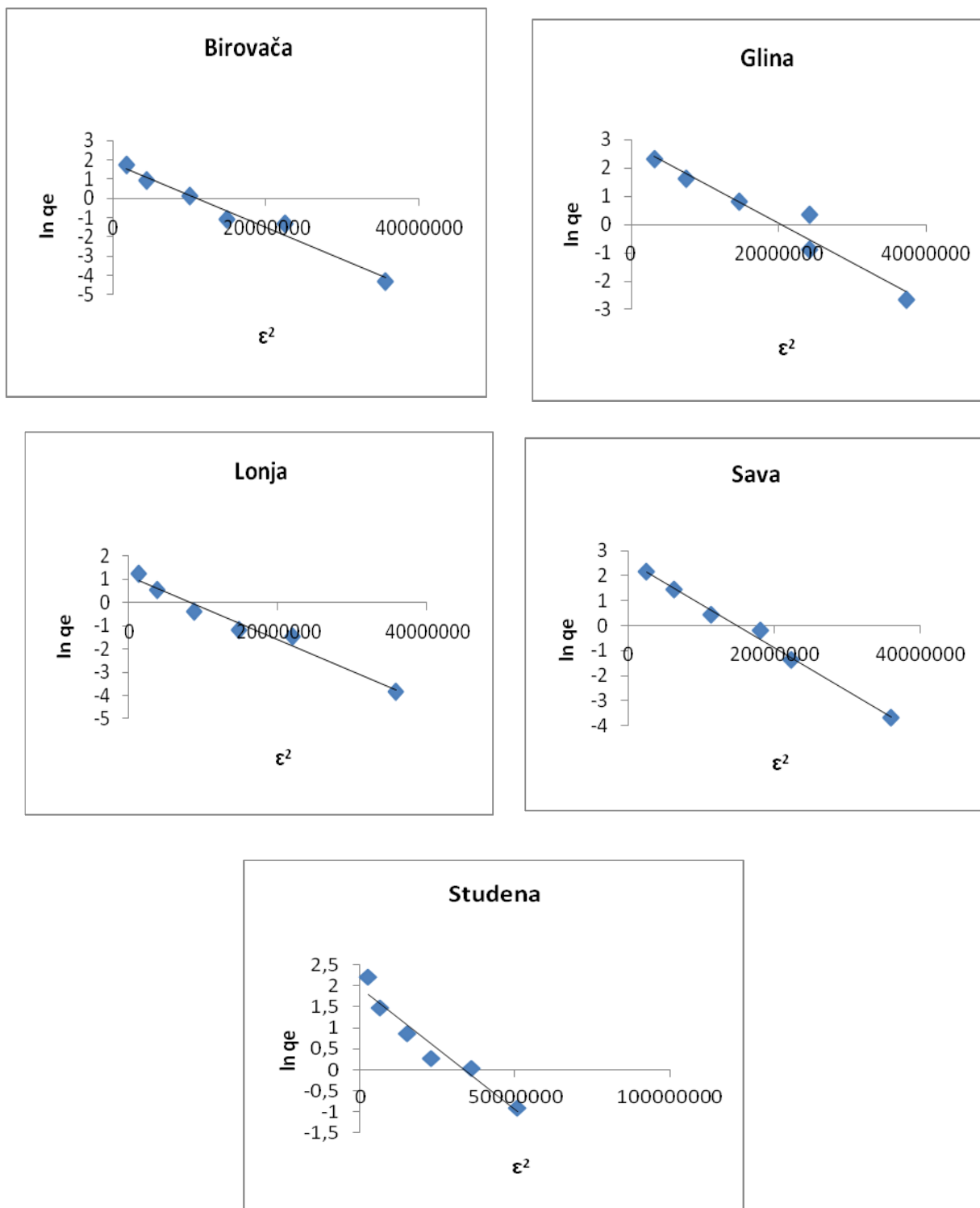
Slika 13. Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za ispitivana tla pri 0,01M CaCl₂



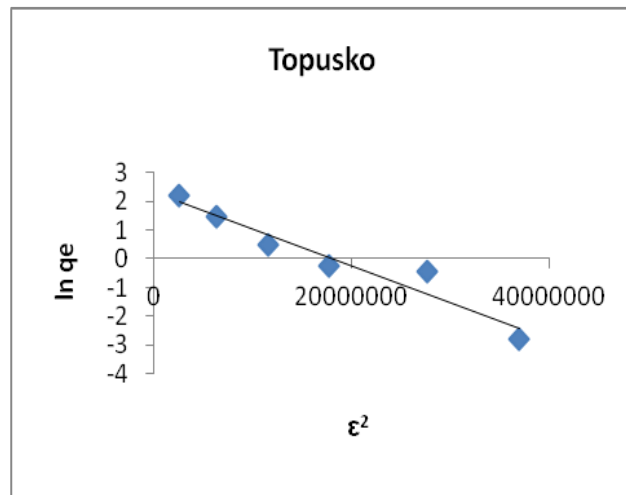
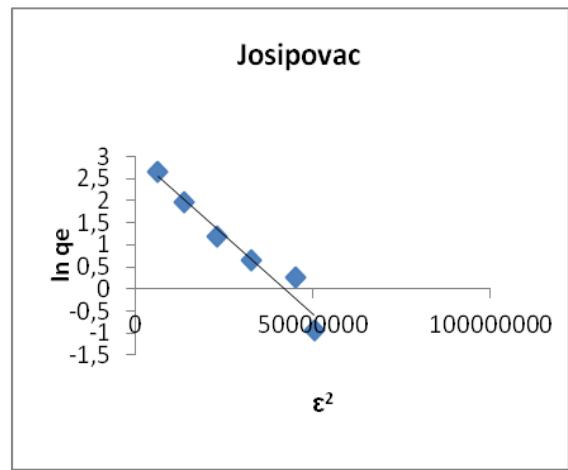
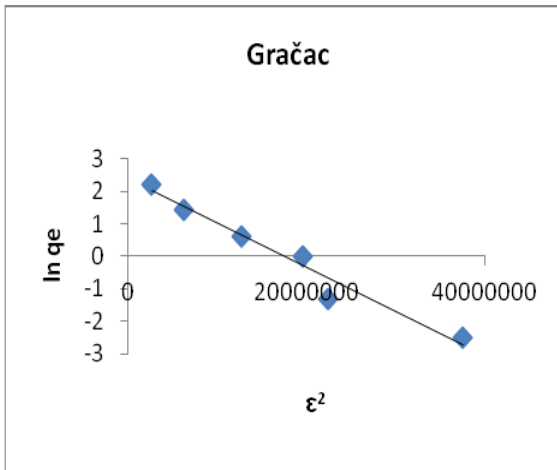
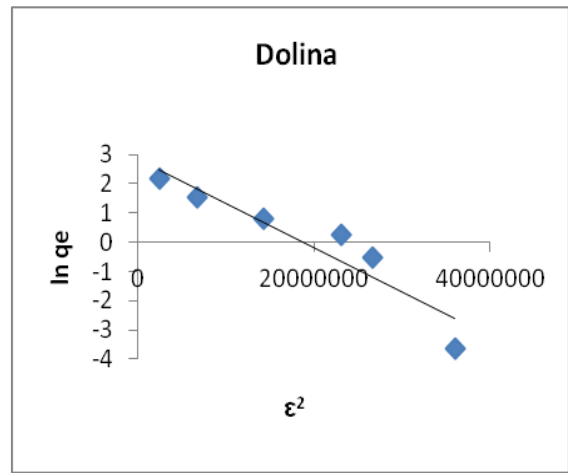
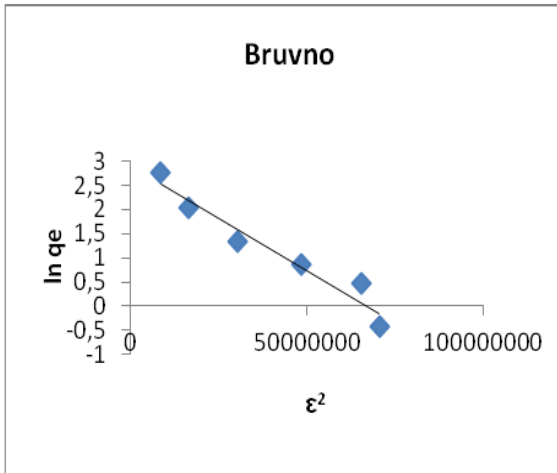
Slika 14. Grafički prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma prazikvantela za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl₂



Slika 15. Grafički prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma prazikvantela za ispitivana tla pri 0,01 M CaCl_2



Slika 16. Grafički prikaz i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izotermi prazikvantela za ispitivane sedimente pri 0,01 M CaCl₂



Slika 17. Grafički prikaz i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izotermi prazikvantela za ispitivana tla pri 0,01 M CaCl₂

Tablica 9. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za ispitivane sedimente

SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg) ^{1/n}	R^2	β , mol ² / kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Birovača	4,2879	0,9942	0,481	119,951	0,8968	2*10 ⁻⁷	6,1429	1581,14	0,9719
Glina	11,725	0,9931	0,516	86,6931	0,8511	1*10 ⁻⁷	16,602	2236,07	0,9371
Lonja	2,2959	0,9981	0,598	47,0155	0,9251	1*10 ⁻⁷	3,0869	2236,07	0,9718
Sava	8,8589	0,9944	0,434	201,441	0,9172	2*10 ⁻⁷	12,724	1581,14	0,9922
Studena	8,0479	0,9972	0,997	10,0695	0,9814	6*10 ⁻⁸	6,8879	2886,75	0,9381

Tablica 10. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M CaCl₂ za ispitivana tla

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg) ^{1/n}	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	35,844	0,9926	0,919	38,654	0,9476	4*10 ⁻⁸	17,795	3535,53	0,9411
Dolina	8,4059	0,9868	0,516	14,067	0,7384	2*10 ⁻⁷	17,717	1581,14	0,8807
Gračac	9,1901	0,9968	0,526	11,181	0,9321	1*10 ⁻⁷	10,559	2236,07	0,9631
Josipovac	27,748	0,9978	0,691	39,509	0,9359	7*10 ⁻⁸	20,210	2672,61	0,9534
Topusko	8,8551	0,9913	0,558	10,116	0,8981	1*10 ⁻⁷	9,6953	2236,07	0,9322

Veća vrijednost regresijskog koeficijenta R^2 ukazuje na bolju linearnu povezanost podataka iz čega možemo zaključiti da su takvi modeli bolji za upotrebu kod ispitivanja sorpcije. Usporedbom regresijskih koeficijenata R^2 različitih sorpcijskih izoterma u tablicama vidljivo je kako linearna izoterma najbolje opisuje sorpcijski proces vezanja prazikvantela na ispitivana tla i sedimente jer se R^2 kreće između 0,99 i 0,90, tj. bliže vrijednosti 1 od ostala dva modela nakon čega slijedi Dubinin-Radushkevichev model. Koeficijent raspodjele K_d je važan pokazatelj sorpcije na čvrstim uzorcima. Ako usporedimo koeficijente sorpcije, K_d , dobivene iz linearnih izoterma za tla i sedimente može se uočiti da se oni poprilično razlikuju. Najvišu vrijednost K_d kod sedimenata ima Glina u iznosu od 11,725 mL/g, a kod tla ima Bruvno u iznosu od 35,844 mL/g. Na temelju tih podataka možemo zaključiti da K_d ne ovisi isključivo o sorpcijskom kapacitetu prazikvantela na organske tvari tla s obzirom da od ispitivanih tala Josipovac ima najveći udio humusa, a nema najvišu vrijednost K_d . Isti zaključak se odnosi i na sediment Sava. Što se tiče pH vrijednosti najkiselije tlo je Josipovac, a najkiseliji sediment je Studena, a na osnovu rezultata može se vidjeti da sorpcija prazikvantela ne ovisi niti o pH vrijednosti u tlima i sedimentima odnosno bar ne ovisi isključivo o pH vrijednosti. Naime, sorpcija je složen proces i ne ovisi samo o fizikalno-kemijskim svojstvima ispitivane molekule, tj. prazikvantela u ovom slučaju već i o fizikalno-kemijskim svojstvima tla ili sedimenta na način da je sorpcija neke komponente pod utjecajem više čimbenika istovremeno.

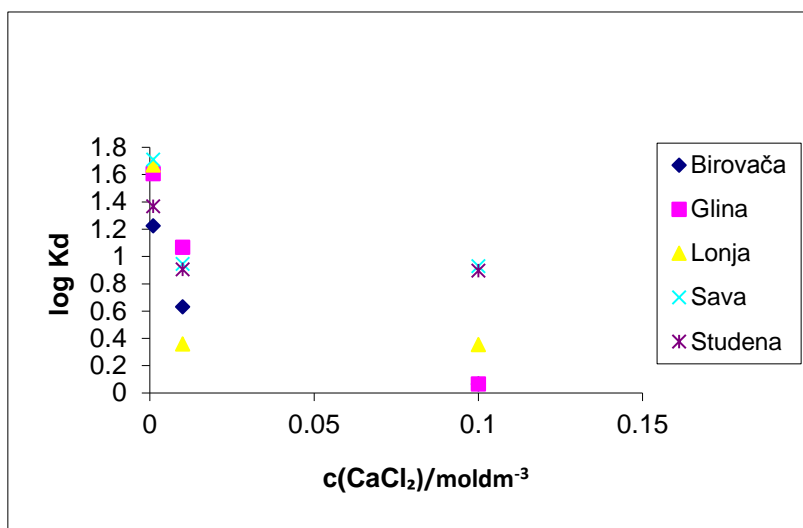
Freundlichova izoterma se temelji na pretpostavki da je površina adsorbenta heterogena i da se adsorpcija pojavljuje na mjestima gdje postoji razlika u adsorpcijskoj energiji. Pomoću parametara n i K_F opisuje se adsorpcijsko ponašanje prazikvantela na prirodna tla i sedimente. Parametar n predstavlja intenzitet odnosno jačinu sorpcije čija vrijednost treba biti iznad 1 kako bi proces bio zadovoljavajući. Za sve sedimente i tla vrijednosti n su manje od 1 što ukazuje na manju jačinu sorpcije, tj. sorpcija je loša, odnosno ostvaruje se slabija veza između sorbenta i sorbata što upućuje na veću heterogenost površine sorbata. Vrijednost K_F ukazuje na relativni sorpcijski kapacitet sorbenta te na stupanj zadržavanja prazikvantela na sorbensu [23]. Kod ispitivanih sedimenata najnižu vrijednost ima Studena (10,07 mL/g), a najvišu ima Birovača (201,4 mL/g), dok kod ispitivanih tala najnižu ima Topusko (10,1 mL/g), a najvišu Josipovac (39,5 mL/g).

Dubinin-Radushkevicheva izoterma je dvo-parametarski model koji se uglavnom koristi za opis mehanizma sorpcije pomoću Gaussove raspodjele energije na heterogenoj površini [23]. Kod ovog modela bitno je spomenuti energiju sorpcije, E , koja daje informacije o mehanizmu

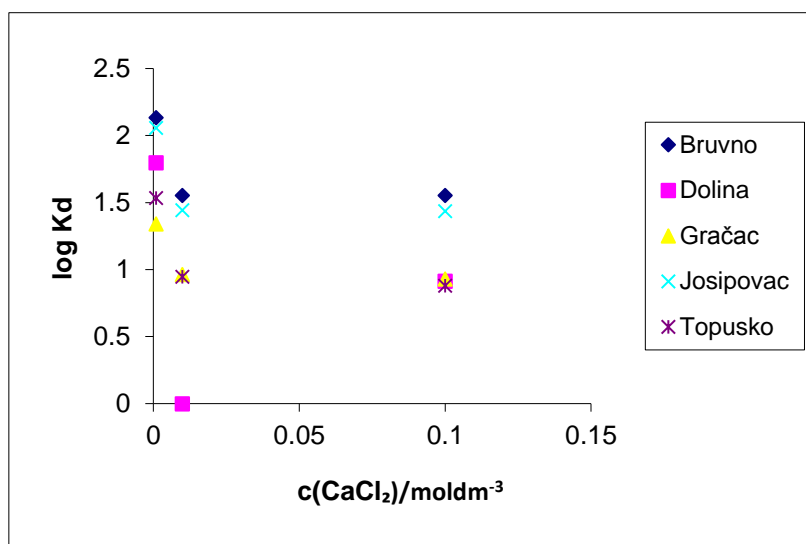
sorpcije. Vrijednosti parametra energije sorpcije prazikvantela na tlo i sediment veća je od 16 kJ/mol što ukazuje na to da je prisutna kemisorpcija.

Parametri izoterma u otopinama 0,1 M i 0,001 M CaCl_2 nalaze se u Prilozima 1-4.

Na Slikama 19 i 20 prikazan je učinak ionske jakosti na proces sorpcije prazikvantela na ispitivane uzorke sedimenta i tla koristeći logaritamsku vrijednost koeficijenta sorpcije, K_d .



Slika 18. Učinak ionske jakosti na sorpciju prazikvantela za ispitivane sedimente

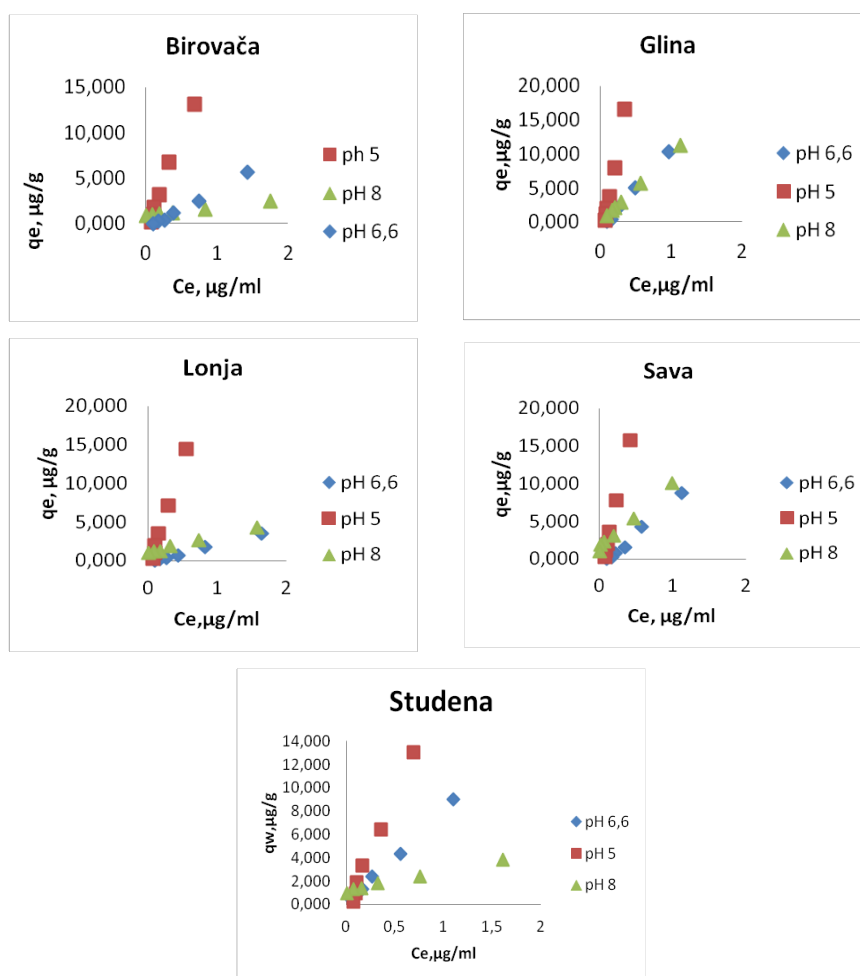


Slika 19. Učinak ionske jakosti na sorpciju prazikvantela za ispitivana tla

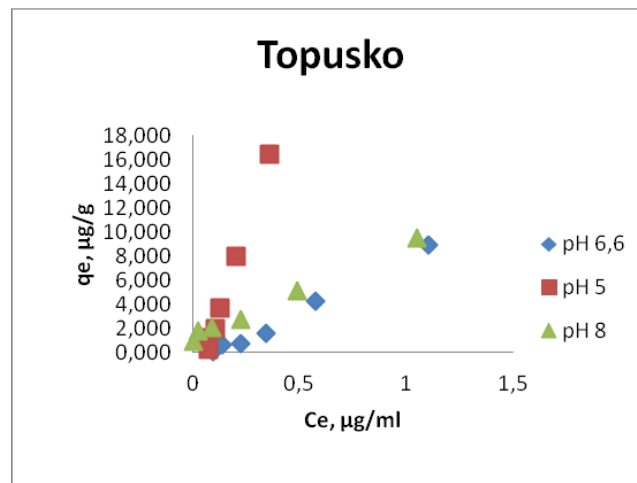
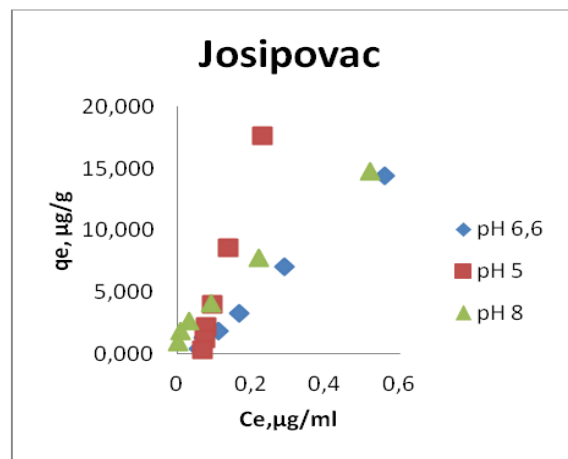
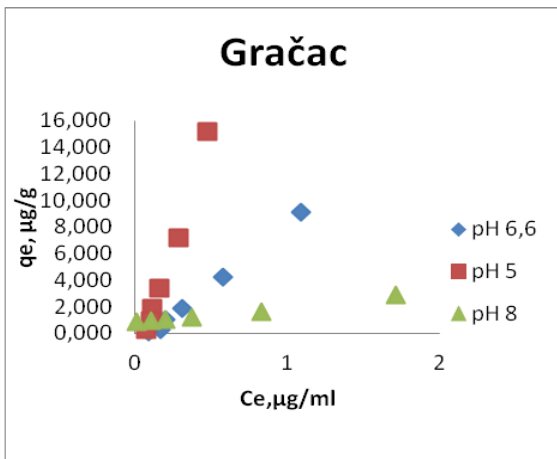
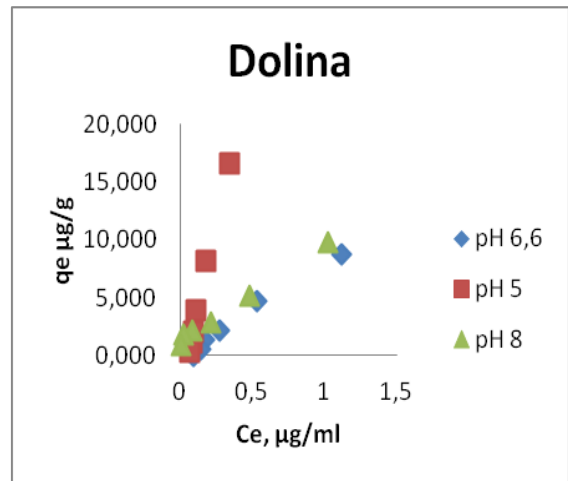
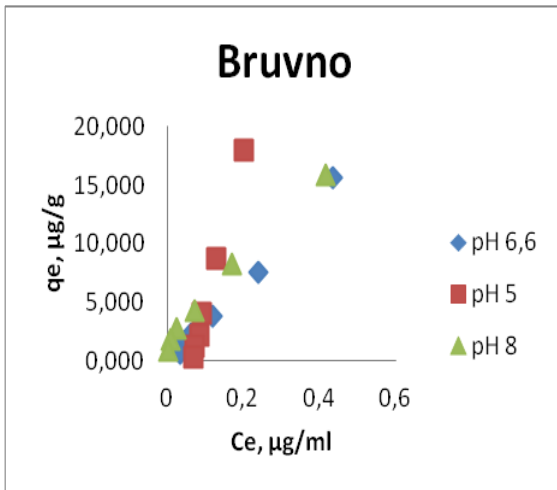
Kapacitet sorpcije se smanjuje porastom ionske jakosti odnosno porastom koncentracije otopine. Najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije dobivene su za 0,001 M CaCl_2 za sva tla i sedimente.

4.2.2. Utjecaj pH na proces sorpcije prazikvantela na prirodno tlo i sediment

pH ima veliki utjecaj na sorpciju farmaceutika. On utječe na ispitivani farmaceutik na način da se ponaša kao kation, anion ili neutralna molekula te također utječe na aktivnost funkcionalnih skupina u otopini, funkcionalnost kao i eventualno nadmetanje prisutnih metalnih iona u sastavu sedimenta ili tla [26]. Utjecaj pH na sorpciju prazikvantela na uzorke tla i sedimenata ispitan je pri pH-vrijednostima 5,0, 6,6 i 8,0. pH-vrijednost 6,6 je bila početna vrijednost otopine prazikvantela s 0,01 M CaCl_2 bez dodatka kiseline ili lužine. pH-vrijednosti 5,0 i 8,0 dobivene su dodavanjem otopine HCl ili NaOH standardnoj otopini različitih koncentracija (0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1 i 2 mg/L) koja je prethodno napravljena s 0,01 M CaCl_2 . Rezultati tih ispitivanja prikazani su grafički na Slikama 20 i 21, te u Tablicama 11 i 12.



Slika 20. Linearne sorpcijske izoterme prazikvantela za ispitivane uzorke sedimenata pri različitim pH uvjetima: pH=5,0, pH=6,6 i pH=8,0



Slika 21. Linearne sorpcijske izoterme prazikvantela za ispitivane uzorke tla pri različitim pH uvjetima: pH=5,0, pH=6,6 i pH=8,0

Tablica 11. Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od pH

	pH=5,0		pH=6,6		pH=8,0	
UZORAK	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2
Birovača	20,934	0,9889	4,2884	0,9942	0,8942	0,9968
Glina	60,037	0,9962	11,725	0,9931	11,594	0,9911
Lonja	28,708	0,9892	2,2957	0,9981	2,0834	0,9911
Sava	44,667	0,9972	8,8591	0,9944	8,6294	9,9926
Studena	19,797	0,9902	8,0481	0,9972	1,7266	0,9915

Tablica 12. Parametri linearne sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od pH

	pH=5,0		pH=6,6		pH=8,0	
UZORAK	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2	K_d , mL/g	R^2
Bruvno	133,08	0,9967	35,844	0,9926	34,991	0,9921
Dolina	60,711	0,9915	8,4059	0,9868	8,2768	0,9942
Gračac	36,434	0,9948	9,1897	0,9968	1,1909	0,9911
Josipovac	105,78	0,9943	27,748	0,9978	25,921	0,9928
Topusko	55,201	0,9963	8,8551	0,9913	7,8838	0,9939

Na osnovu prikazanih rezultata vidljivo je da se najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije ostvaruju pri najnižoj ispitivanoj pH-vrijednosti (pH 5,0), a najniže vrijednosti pri najvišoj ispitivanoj pH-vrijednosti (pH 8,0). Tako npr. najviše vrijednost K_d ima Glina od svih uzoraka sedimenta i Bruvno od svih uzoraka tala, a najniže vrijednosti K_d imaju Birovača za uzorke sedimenta i Gračac za uzorke tla. Do povećanja sorpcijskog kapaciteta prazikvantela dolazi snižavanjem pH-vrijednosti otopine. Dobiveni rezultati se slažu sa teorijom da su koeficijent sorpcije i pH-vrijednost obrnuto proporcionalni [26]. Linearni regresijski koeficijent R^2 nam

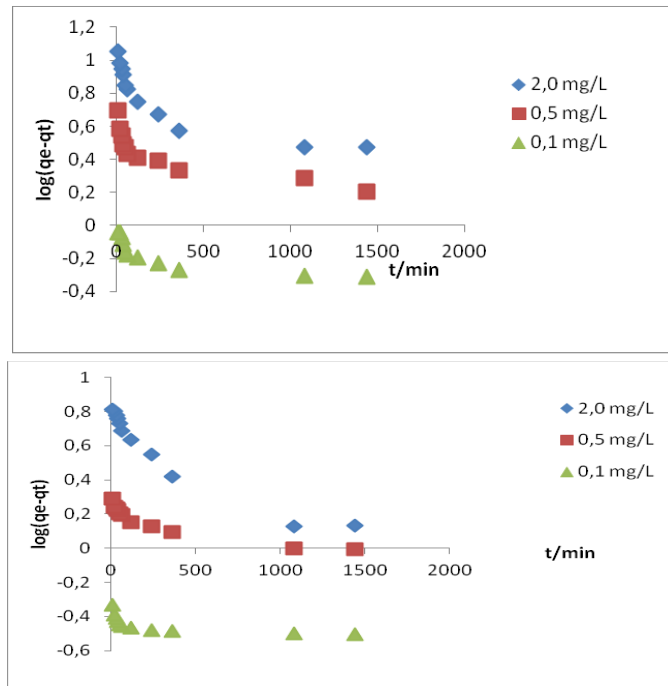
pokazuje da je linearni model najbolji za opisivanje sorpcije prazikvantela za sve uzorke sedimenata i tla pri različitim pH uvjetima. Ispitani su i drugi modeli sorpcijskih izoterma (vidi u Prilozima 5-8).

4.3. Određivanje mehanizma sorpcije prazikvantela kinetičkim modelima

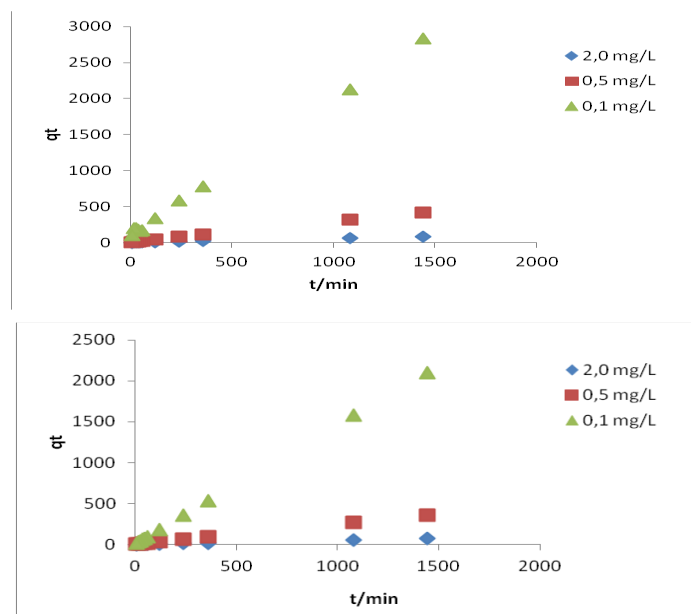
Za kinetiku sorpcije korišteni su isti eksperimenti kao i oni za određivanje vremena potrebnog za sorpciju (opisano u poglavlju 4.1.). Mehanizmi sorpcijskih procesa određivani su pomoću različitih kinetičkih modela, i to pomoću psudokinetičkog modela prvog reda, i psudokinetičkog modela drugog reda. Kinetički modeli ispitani su za tri različite koncentracije otopine prazikvantela (0,1, 0,5 i 2 mg/L). Određivanje kinetičkih parametara je važno radi boljeg razumijevanja dinamike sorpcije i definiranja prirode procesa sorpcije. Rezultati su prikazani u Tablici 13 i na Slici 22.

Tablica 13. Koeficijenti pseudokinetičkih modela prvog i drugog reda za uzorak tla Josipovac i sedimenta Lonja pri koncentracijama prazikvantela 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L

	mg/ L	Pseudokinetički model 1. reda				Pseudokinetički model 2. reda		
		$q_{e,exp}$, μg/g	$q_{e,calc}$, μg/g	R^2	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$, μg/g	R^2	k_2 (g/μg min)
Lonja	2,0	17,0	7,64	0,7072	$6,909 \cdot 10^{-4}$	17,21	0,9988	$3,223 \cdot 10^{-3}$
	0,5	3,440	3,26	0,6467	$4,606 \cdot 10^{-4}$	3,47	0,9995	$9,010 \cdot 10^{-3}$
	0,1	0,51	0,75	0,6216	$4,606 \cdot 10^{-4}$	0,53	0,9999	$3,230 \cdot 10^{-2}$
Josipovac	2,0	18,65	5,51	0,9064	$1,152 \cdot 10^{-3}$	18,83	1,000	$3,311 \cdot 10^{-2}$
	0,5	4,01	1,65	0,8256	$4,606 \cdot 10^{-4}$	4,04	0,9997	0,02157
	0,1	0,69	0,38	0,4106	$1,612 \cdot 10^{-4}$	0,69	0,9996	0,34342

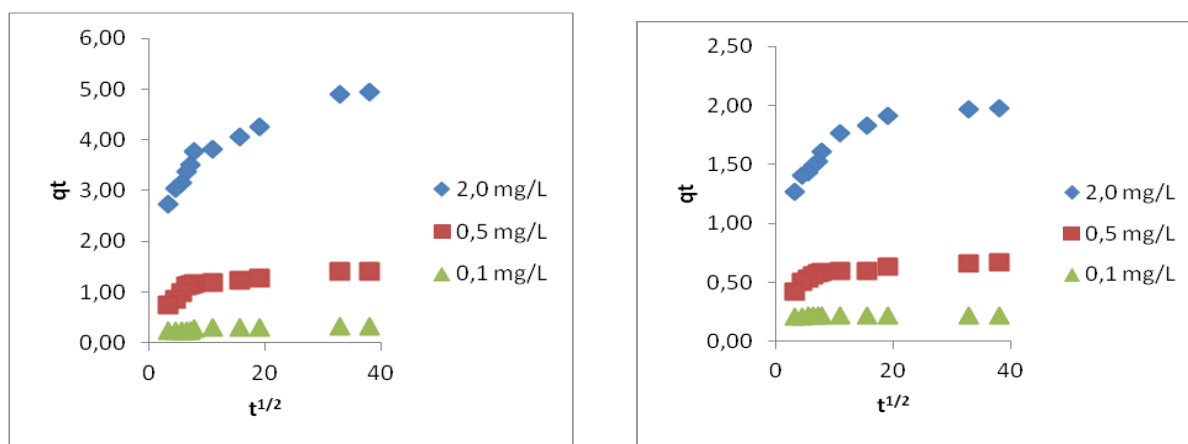


Slika 22. Eksperimentalni podaci prikazani kinetičkim modelom pseudo-prvog reda za uzorak tla Josipovac(dolje) i sedimenta Lonja(gore) pri koncentracijama otopine prazikvantela 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L



Slika 23. Eksperimentalni podaci prikazani kinetičkim modelom pseudo-drugog reda za uzorak tla Josipovac (dolje) i sedimenta Lonja (gore) pri koncentracijama otopine prazikvantela 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L

Regressijski koeficijent iznosi približno jedan ili čak jedan kod pseudokinetičkog modela drugog reda, što ukazuje na to da je za opis kinetike procesa sorpcije prazikvantela na tlo i sediment kod uzoraka Lonja i Josipovac ovaj model idealan. Za razliku od pseudokinetičkog modela prvog reda kod kojeg je iznos regresijskog koeficijenta znatno manji. q_e i k_2 rastu povećanjem početne koncentracije prazikvantela, a one predstavljaju ravnotežni sorpcijski kapacitet dobiven matematičkim modelom i konstantom brzine sorpcije pseudo-drugog reda, k_2 .



Slika 24. Kinetika desorpcije prazikvantela koncentracija 0,1 mg/L, 0,5 mg/L i 2 mg/L za uzorak sedimenta Lonja (lijevo) te uzorak tla Josipovac (desno)

Iz grafičkih prikaza za kinetiku desorpcije prazikvantela može se zaključiti da brzina desorpcije raste s povećanjem početne koncentracije prazikvantela, a brzina desorpcije je veća kod uzorka sedimenta Lonja nego kod uzorka tla Josipovac. U početku je desorpcija brža, a nakon nekog vremena se uspori.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanjem sorpcije prazikvantela na 5 uzoraka tala i 5 uzoraka sedimenata, ispitan je i utjecaj ionske jakosti na sorpciju, utjecaj pH, mehanizam kinetike sorpcije te fizikalno-kemijske karakteristike tala i sedimenata. Ovi su nalazi vrlo važni s gledišta zaštite okoliša i kao takovi, svakako će doprinijeti boljem razumijevanju sudbine prazikvantela u okolišu.

Određivanjem vremena potrebnog za postizanje maksimalne sorpcije prazikvantela utvrđeno je da je dovoljno 6 odnosno 18 sati mućkanja, ovisno o koncentraciji, pri čemu je za sve ostale eksperimente radi jednostavnosti provedbe eksperimenata ipak uzeto 24 h. Dalo se primijetiti da se veća sorpcijska djelotvornost postiže pri višim koncentracijama prazikvantela u otopini.

Kad je u pitanju ionska jakost bolja je sorpcija prazikvantela ostvarena s otopinama manje ionske jakosti na ispitivane uzorke. Tu su najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije dobivene u 0,001 M CaCl₂ za sva tla i sedimente.

Isto tako se može zaključiti da veći sorpcijski kapacitet imaju uzorci pri nižim pH nego pri višim. Sorpcija pri pH 5,0 je čak za 4-5 puta veća nego pri pH 6,6 dok je manje drastična razlika sorpcije između pH 6,6 i pH 8,0. Pri nižim pH-vrijednostima jakost sorpcije na sedimente opada u odnosu na jakost sorpcije na tlo što je dokaz da humus, tj. organski dio tla i sedimenta nije taj na koji se prazikvantel preferira vezati.

Najbrža sorpcija se odvija u prvih sat vremena, a zatim se proces uspori. To se može objasniti zasićenjem površine sorbensa prazikvantelom. Sorpcija se odvija mehanizmom kinetike drugog reda. Regresijski koeficijent je približno jednak jedan, a za neke uzorke čak i jedan za pseudokinetički model drugog reda što za pseudokinetički model prvog reda nije slučaj.

Ispitivani su mehanizmi sorpcije pomoću sorpcijskih izotermi. Najbolji rezultati dobiveni su linearnom izotermom, a zatim Dubinin-Radushkevichevim modelom te najlošiji Freundlichovim modelom. Veći sorpcijski kapacitet imaju uzorci tala od uzoraka sedimenata. Za linearne izoterme sorpcija na sedimentate bila najveća za uzorak Glina (11,73 mL/g), a najmanja za uzorak Lonja (2,3 mL/g), dok je za tla najveća bila na uzorak Bruvno (35,84 mL/g), a najslabija za uzorak Dolina (8,41 mL/g). Taj trend se nastavlja i kod ostalih izotermi. Kod Dubinin-Radushkevichev model iz vrijednosti slobodne energije E se može zaključiti da se odvija kemisorpcija jer je vrijednost E veća od 16 kJ/mol.

Za uzorke tla jačina sorpcije se može povezati sa količinom gline jer je najveća sorpcija na tlima gdje je najveća količina gline, ali se to isto ne može reći i za sedimente. Budući se najjača sorpcija ne odnosi na tla i sedimente koji imaju najveći udio humusa možemo zaključiti da sorpcija prazikvantela ne ovisi o organskoj tvari u uzorku, ali isto tako ne prati ni sastave ostalih karakteristika tla i sedimenata. Stoga se o sorpciji prazikvantela ne može zaključiti iz fizikalno-kemijskih parametara te ovaj proces možemo shvatiti kao vrlo složen i da na njega utječe mnogo različitih parametara. Složena sorpcijska ponašanja mogu se pripisati broju, svojstvima i interakcijama s različitim sastavima tla. Za tla i sedimente na koja se vrlo slabo veže prazikvantel postoji rizik da farmaceutik prijeđe u niže slojeve i podzemne vode.

6. LITERATURA

- [1] M. Periša i S. Babić: Farmaceutici u okolišu, Kem. Ind. 65 (9-10) (2016), 471–482.
- [2] D. Mutavdžić Pavlović, L. Ćurković, I. Grčić, I. Šimić, J. Župan, Isotherm, kinetic, and thermodynamic study of ciprofloxacin sorption on sediments, Environ Sci Pollut Res 24 (2017):10091–10106.
- [3] 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.
- [4] Farmaceutici u okolišu-<http://www.hrzz.hr/default.aspx?id=78&pid=2353&rok=2014-09> (pristup srpanj 2017.).
- [5] V. Milašinović Određivanje konstante razdjeljenja oktanol/voda za veterinarske farmaceutike, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [6] Antihelmintici-<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=2954> (pristup srpanj 2017.)
- [7] Izokinolin-http://www.vilaglex.hu/Lexikon/Html/Kinolin_.htm (pristup srpanj 2017)
- [8] Izokinolin-<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=28320>(pristup srpanj 2017)
- [9] T. Gazivoda Kraljević, Kemije heterocikla, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2017.
- [10] Prazikvantel-<http://www.genera.hr/pro/hr/1620/#.WWiYaISGO1t> (pristup srpanj 2017)
- [11] Tlo-<https://www.scribd.com/doc/25065459/PEDOLOGIJA-skripta> (pristup srpanj 2017)
- [12] Osnovne značajke tla-http://www.pfos.hr/upload/documents/OBsK-_07%20Osnovne%20znacajke%20tla.pdf (pristup srpanj 2017.)
- [13] Sedimenti-<http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55143> (pristup srpanj, 2017.)
- [14] J. Tišljar, Sedimentne stijene, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 7-17, 65

- [15] Vrsta tla u Hrvatskoj https://hr.wikipedia.org/wiki/Zemljopis_Hrvatske (pristup srpanj, 2017)
- [16] Vrste tla-<http://nas-svijet.blogspot.ba/2013/11/vrste-tla.html> (pristup srpanj, 2017)
- [17] Grupa autora, Analitika okoliša, ur. M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 46-50., 75, 239
- [18] I. Kisić, Sanacija onečišćenoga tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb, 2012., str. 16-43.
- [19] Sorpcija-http://www.sumfak.unizg.hr/upload/sec_001/ins_001/pedologija/7-sorpcija.pdf (pristup srpanj, 2017)
- [20] Sorpcijske izoterme-<https://repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1076> (pristup srpanj, 2017)
- [21] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Fizikalna kemija-Laboratorijske vježbe, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, rujna 2015, str. 44-49.
- [22] Sorpcijske izoterme-<https://repositorij.ptfos.hr/islandora/object/ptfos%3A1076> (pristup srpanj, 2017)
- [23] K. M. Doretto, S. Rath, Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils, *Chemosphere* 90 (2013) 2027-2034.
- [24] X. Guo, C. Yang, Z. Dang, Q. Zhang, Y. Liu, Q. Meng, Sorption thermodynamics and kinetics properties of tylosin and sulfamethazine on goethite, *Chemical Engineering Journal* 223 (2013) 59-67.
- [25] A. Glavač, Utjecaj pH na sorpcija albendazola, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2016.
- [26] S.T. Kurwadkar, C.D. Adams, M.T. Meyer, D.W. Kolpin, Effects of Sorbate Speciation on Sorption of Selected Sulfonamides in Three Loamy Soils, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 1370–1376.
- [27] I. Karačić, Sorpcija Febantela na tlo i sediment, Završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

7. PRILOZI

Prilog 1: Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,001 M CaCl₂ za ispitivane sedimente

SEDIMEN T	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg) ^{1/n}	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Birovača	16,794	0,9919	1,2414	16,36	0,9657	3*10 ⁻⁸	10,754	4082,5	0,9421
Glina	40,577	0,9927	1,4114	32,25	0,9763	2*10 ⁻⁸	15,444	5000	9,9669
Lonja	46,885	0,9979	0,8886	53,81	0,9693	4*10 ⁻⁸	20,136	3535,5	0,9535
Sava	51,562	0,9961	1,1936	42,96	0,9609	2*10 ⁻⁸	17,459	5000	0,9411
Topusko	34,364	0,9902	1,6079	21,55	0,9555	2*10 ⁻⁸	10,953	5000	0,8834

Prilog 2: Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,001 M CaCl₂ za ispitivana tla

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg) ^{1/n}	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	136,05	0,9947	1,9601	44,72	0,9699	1*10 ⁻⁸	17,294	7071,1	0,9103
Dolina	62,711	0,9911	1,4310	40,87	0,9719	2*10 ⁻⁸	16,129	5000	0,9398
Gračac	21,961	0,9934	1,2099	19,29	0,9817	3*10 ⁻⁸	11,171	4082,5	0,9368
Josipovac	114,5	0,9918	1,7550	45,11	0,9805	1*10 ⁻⁸	15,105	7071,1	0,9164
Topusko	34,364	0,9902	1,6079	21,55	0,9555	2*10 ⁻⁸	10,953	5000	0,8834

Prilog 3: Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,1 M CaCl₂ za ispitivane sedimente

SEDIMEN T	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg) $1/n$	R^2	β , mol ² / kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Birovača	1,1702	0,9905	3,1162	1,833	0,8881	1*10 ⁻⁸	1,6599	7071,1	0,6022
Glina	10,739	0,9921	1,8896	9,464	0,9787	2*10 ⁻⁸	6,3976	5000	0,8338
Lonja	2,2659	0,9868	4,1982	3,161	0,8829	6*10 ⁻⁹	2,6436	9128,7	0,6182
Sava	8,5017	0,9919	3,3715	6,783	0,8974	4*10 ⁻⁹	3,6399	11180	0,7866
Studena	7,9131	0,9885	2,7329	7,418	0,9551	9*10 ⁻⁹	5,3286	7453,6	0,7865

Prilog 4: Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin-Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,1 M CaCl₂ za ispitivana tla

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	N	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(m L/ μg) ^{1/n}	R^2	β , mol ² /k J ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	35,81	0,9947	1,5401	21,63	0,9969	2*10 ⁻⁸	8,6710	5000	0,9568
Dolina	8,1991	0,9979	2,7847	5,955	0,8222	7*10 ⁻⁹	4,0686	8451,5	0,5467
Gračac	8,5381	0,9908	2,8082	7,276	0,9055	9*10 ⁻⁹	5,3020	7453,6	0,7451
Josipovac	27,409	0,9934	1,9066	15,28	0,9077	1*10 ⁻⁸	7,4905	7071,1	0,7179
Topusko	7,5862	0,9959	2,8281	6,009	0,8544	8*10 ⁻⁹	4,1671	7905,7	0,5888

Prilog 5: Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente ovisno od pH

	pH=5,0			pH=6,6			pH=8,0		
UZORAK	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)($\text{mL}/\mu\text{g}$) ^{1/n}	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)($\text{mL}/\mu\text{g}$) ^{1/n}	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)($\text{mL}/\mu\text{g}$) ^{1/n}	R^2
Birovača	0,5781	38,12	0,8446	0,4814	4,545	0,8968	12,42	1,297	0,7167
Glina	0,4421	257,8	0,8495	0,5161	17,75	0,8511	4,484	2,813	0,9021
Lonja	0,5657	57,93	0,8198	0,5981	2,220	0,9251	8,787	1,619	0,7539
Sava	0,4612	155,4	0,8517	0,4341	12,37	0,9172	6,968	2,542	0,8903
Studena	0,6493	30,82	0,8396	0,9976	8,256	0,9814	8,651	1,607	0,8622

Prilog 6: Parametri Freundlichove sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od pH

	pH=5,0			pH=6,6			pH=8,0		
UZORAK	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)($\text{mL}/\mu\text{g}$) ^{1/n}	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)($\text{mL}/\mu\text{g}$) ^{1/n}	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)($\text{mL}/\mu\text{g}$) ^{1/n}	R^2
Bruvno	0,3086	4857,3	0,8036	0,9187	38,65	0,9476	3,969	4,439	0,9793
Dolina	0,4293	319,74	0,8368	0,5156	14,07	0,7384	4,960	2,625	0,9232
Gračac	0,5005	87,297	0,9131	0,5255	11,18	0,9321	9,025	1,339	0,7294
Josipovac	0,3531	1683,8	0,7978	0,6420	39,51	0,9359	3,811	4,144	0,9787
Topusko	0,4634	208,45	0,8356	0,5579	10,16	0,8981	6,227	2,452	0,9846

Prilog 7: Parametri Dubinin- Radushkevicheve sorpcijske izoterme za ispitivane sedimente
ovisno od pH

pH 5,0	UZORAK	β , mol ² /kJ ²	q_m , µg/g	E , kJ/mol	R^2
	Bruvno	10 ⁻⁷	26,30	2236,1	0,9303
	Dolina	10 ⁻⁷	65,68	2236,1	0,8893
	Gračac	10 ⁻⁷	32,88	2236,1	0,8932
	Josipovac	10 ⁻⁷	57,24	2236,1	0,9229
	Topusko	9*10 ⁻⁸	22,29	2357,0	0,9186
pH 6,6	UZORAK	β , mol ² /kJ ²	q_m , µg/g	E , kJ/mol	R^2
	Bruvno	2*10 ⁻⁷	6,185	1581,1	0,9719
	Dolina	1*10 ⁻⁷	16,78	2236,1	0,9371
	Gračac	1*10 ⁻⁷	3,099	2236,1	0,9718
	Josipovac	2*10 ⁻⁷	12,85	1581,1	0,9922
	Topusko	6*10 ⁻⁸	6,938	2886,8	0,9380
pH 8,0	UZORAK	β , mol ² /kJ ²	q_m , µg/g	E , kJ/mol	R^2
	Bruvno	4*10 ⁻⁹	1,525	11180,3	0,3882
	Dolina	1*10 ⁻⁸	5,534	7071,1	0,7186
	Gračac	5*10 ⁻⁹	2,217	10000	0,4397
	Josipovac	6*10 ⁻⁹	4,759	9128,7	0,6802
	Topusko	6*10 ⁻⁹	2,245	9128,7	0,5682

Prilog 8: Parametri Dubinin-Radushkevicheve sorpcijske izoterme za ispitivana tla ovisno od
pH

pH 5,0	UZORAK	β, mol²/kJ²	q_m, μg/g	E, kJ/mol	R^2
	Bruvno	10^{-7}	348,238	2236,1	0,842
	Dolina	10^{-7}	85,96736	2236,1	0,905
	Gračac	10^{-7}	37,01587	2236,1	0,966
	Josipovac	10^{-7}	201,6349	2236,1	0,845
	Topusko	10^{-7}	59,16389	2236,1	0,878
pH 6,6	UZORAK	β, mol²/kJ²	q_m, μg/g	E, kJ/mol	R^2
	Bruvno	$4 \cdot 10^{-8}$	17,7944849	3535,5	0,9411
	Dolina	$2 \cdot 10^{-7}$	17,716599	1581,1	0,8807
	Gračac	$1 \cdot 10^{-7}$	10,559078	2236,1	0,963
	Josipovac	$7 \cdot 10^{-8}$	20,2104321	2672,6	0,9534
	Topusko	$1 \cdot 10^{-7}$	9,69535747	2236,1	0,9322
pH 8,0	UZORAK	β, mol²/kJ²	q_m, μg/g	E, kJ/mol	R^2
	Bruvno	10^{-8}	10,3661	7071,1	0,8859
	Dolina	10^{-8}	5,21139	7071,1	0,757
	Gračac	$7 \cdot 10^{-9}$	1,59007	8451,5	0,3902
	Josipovac	10^{-8}	9,9937	7071,1	0,8987
	Topusko	$7 \cdot 10^{-9}$	4,459	8451,5	0,6501

8. ŽIVOTOPIS

Moje ime je Ana Lozančić (rođeno Duvnjak) [REDACTED]
[REDACTED] Godine 1999. završavam Osnovnu školu u Šujici i upisujem se u srednju Medicinsku školu Dubrovnik u smjer farmaceutski-tehničar. Nakon završene srednje škole radila sam kao farmaceutski-tehničar u ljekarnama i specijaliziranim trgovinama medicinskih proizvoda. Deset godina nakon završetka srednje škole godine 2014. upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, smjer Primjenjena kemija.

Od stranih jezika koristim se engleskim aktivno u govoru i pismu te njemačkim pasivno u govoru i pismu. U računalnom radu se koristim programima Microsoft Office paketa (*Microsoft Excel, Word, Power Point*) te sam upoznata s osnovama programa *Matlab*.