

Sorpcija metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimente

Ćurković, Marieta

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

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:149:934871>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-01-13**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marieta Ćurković

**SORPCIJA METOKLOPRAMIDA NA
PRIRODNE UZORKE TLA I SEDIMENTE**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

prof. dr. sc. Marijana Hranjec

dr. sc. Martina Biošić

Zagreb, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Marieta Ćurković

Predala je izrađen završni rad dana: 12. rujna 2019.

Povjerenstvo u sastavu:

Prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Prof. dr. sc. Marijana Hranjec, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

Dr. sc. Martina Biošić, znanstveni suradnik, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 17. rujna 2019.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marieta Ćurković

**SORPCIJA METOKLOPRAMIDA NA
PRIRODNE UZORKE TLA I SEDIMENTE**

ZAVRŠNI RAD

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

Članovi povjerenstva: prof. dr. sc. Dragana Mutavdžić Pavlović

prof. dr. sc. Marijana Hranjec

dr. sc. Martina Biošić

Zagreb, rujan 2019.

Iskreno se želim zahvaliti svojoj mentorici, prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović, na pruženoj pomoći oko izrade ovog završnog rada, na svim savjetima, znanju i velikom razumijevanju koje je imala prema meni! Veliko hvala i asistentima koji su uvijek bili tu ako je trebalo uskočiti, posebno asistentici Kristini Tolić kao i asistentu Dariju Dabiću. Hvala i tehničarkama koje su mi bile od velike pomoći u laboratoriju kao i na velikom razumijevanju kada bih nešto razbila.

Posebno hvala mojoj obitelji, mojem suprugu koji me uvijek poticao i bio mi velika podrška, a osobito se želim zahvaliti svojoj djevojčici koja je sa mnom radila ovaj završni rad. Tako mala, a već je napisala i završni rad na fakultetu! Hvala i mojim roditeljima, sestrama, bratu kao i svekrvi, svekru, šogoricama i šogorima na svakoj riječi podrške i ohrabrenja.

I na kraju, najveće hvala ide dragom Bogu koji je zaslužan što sam stigla do ovdje gdje jesam. Hvala Mu što uvijek čuje moje molitve i daje mi snage da idem naprijed!

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 2018./2019. pod mentorstvom prof. dr. sc. Dragane Mutavdžić Pavlović.

SAŽETAK

Metoklopramid je farmaceutik koji spada u skupinu antiemetika. Ima širok spektar kliničkih primjena u različitim područjima, pokazuje antiemetičko i prokinetičko djelovanje, a obično se koristi u prevenciji i za ublažavanje mučnina i povraćanja. Metoklopramid, kao i mnogi drugi farmaceutici, može štetno djelovati na okoliš. Proces koji govori o sudbini i transportu otpadnih farmaceutika naziva se sorpcija. Iz tog razloga se u ovom radu provodila sorpcija metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta koji su svi prikupljeni s područja Republike Hrvatske. Sorpcija je opisana pomoću Freundlichovih te Dubinin – Radushkevichevih modela izotermi, a pomoću njih su izračunati i parametri sorpcije. Također je ispitan i utjecaj ionske jakosti, utjecaj pH vrijednosti na proces sorpcije, kinetika kao i mehanizam sorpcije. Dobiveni rezultati su pokazali da se kapacitet sorpcije smanjuje porastom ionske jakosti i porastom pH vrijednosti te da pseudokinetički model II. reda najbolje opisuje brzinu sorpcije.

Ključne riječi: metoklopramid, antiemetik, tlo, sediment, sorpcija, ionska jakost, pH

ABSTRACT

Sorption of metoclopramide on natural soil and sediment samples

Metoclopramide is a pharmaceutical which falls in group of antiemetics. It has clinical uses in wide variety of fields, it shows antiemetic and prokinetic activity, and usually it is used in prevention and reduction of nausea and vomit. Metoclopramide just as many other pharmaceuticals can have bad consequences for environment. Process which tells about fate and transport of waste pharmaceuticals is called sorption. Because of that, in this experiment sorption of metoclopramides on soil, and sediment samples was spent, on samples which where all collected in Republic of Croatia. Sorption was described with Freundlich's and Dubinin-Radushkevich's models of isotherms and with that, all parameters of sorption were calculated. Effects of ionic strength, pH value effects, kinetics and mechanism of sorption were also examined. Collected results have shown that capacity of sorption decrease by the increase of ionic strength and pH values. It is concluded that pseudo second order model best describes kinetics of sorption.

Keywords: metoclopramide, antiemetic, soil, sediment, sorption, ionic strength, pH

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Farmaceutici	4
2.1.1. Farmaceutici i okoliš	4
2.1.2. Antiemetici	6
2.1.3. Sulfonamidi	6
2.1.4. Metoklopramid	7
2.2. Tlo.....	8
2.2.1. Sastav tla	8
2.2.2. Pedološki profil tla	9
2.2.3. Tipovi tla	10
2.3. Sediment	11
2.3.1. Razgradnja ili trošenje sedimentnih stijena.....	11
2.3.2. Podjela sedimentnih stijena	12
2.4. Fizikalno – kemijske značajke tla i sedimenta [15, 19].....	14
2.5. Sorpcija.....	20
2.5.1. Koeficijent raspodjele, K_d	20
2.5.2. Adsorpcijske izoterme	21
2.5.2.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma.....	22
2.5.2.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma	23
2.5.2.3. Dubinin – Radushkevicheva adsorpcijska izoterma	24
2.5.3. Kinetika sorpcije	25
2.5.3.1. Pseudokinetički model I. reda.....	26
2.5.3.2. Pseudokinetički model II. reda.....	27

2.5.3.3. Model unutarčestične difuzije.....	27
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	29
3.1. Materijali	30
3.1.1. Kemikalije	30
3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar – metoklopramid.....	30
Tablica 3. Fizikalno – kemijska svojstva metoklopramida [33]	31
3.1.3. Tlo	32
3.1.3.1. Fizikalno – kemijska svojstva tla.....	32
3.1.4. Sedimenti.....	34
3.1.4.1. Fizikalno – kemijska svojstva sedimenata.....	34
3.2. Instrumenti.....	36
3.2.1. Digitalna tehnička vaga.....	36
3.2.2. Analitička vaga.....	37
3.2.3. pH – metar.....	38
3.2.4. Mućkalica	38
3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC).....	39
3.3. Opis rada.....	40
3.3.1. Priprema standardnih otopina metoklopramida	40
3.3.2. Priprema uzoraka i određivanje sorpcije mućkanjem	40
3.3.3. Opis rada tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC).....	41
4. REZULTATI I RASPRAVA	43
4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju metoklopramida	44
4.2. Sorpcijske izoterme	46
4.2.1. Utjecaj pH vrijednosti otopine metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta.....	58
4.2.2. Kinetika sorpcije	62
5. ZAKLJUČAK	65

6.	LITERATURA.....	68
7.	PRILOZI.....	72
8.	ŽIVOTOPIS	76

1. UVOD

Farmaceutici su spojevi koji se upotrebljavaju za liječenje ili sprječavanje bolesti u ljudi i životinja, a u posljednje vrijeme sve više se pojavljuju u okolišu. U okoliš se unose putem izlučevina, nepropisnim odlaganjem neupotrijebljenih farmaceutika te upotrebom u akvakulturi kao dodatka prehranih čime se izravno unose u vodu, a zbog različitih fizikalno – kemijskih svojstava mogu se vezati na tlo i sediment. Najvećim izvorom farmaceutika u okolišu smatraju se postrojenja za obradu otpadnih voda. Razgradnja farmaceutika u okolišu, ili kao rezultat postupka obrade otpadnih voda, od izuzetnog je značaja s obzirom da nastaju novi spojevi koji mogu biti toksičniji od osnovne komponente. Prilikom ispitivanja sudbine i ponašanja farmaceutika u okolišu, sorpcija je veoma bitan proces koji se nikako ne smije zanemariti budući da aktivnost farmaceutika ovisi o tome kakav afinitet komponente imaju prema vezanju na tlo ili sediment čime se može utjecati na sudbinu i učinke kemikalija u okolišu.

Metoklopramid je farmaceutski aktivna tvar koja se najčešće koristi u prevenciji te kako bi se ublažila mučnina i povraćanje. On je antiemetik, odnosno sulfonamid koji se sve više pojavljuje u okolišu, ali su posljedice njegova djelovanja na okoliš nepoznate. Zbog toga se u ovom radu ispitala sorpcija metoklopramida na 5 uzoraka sedimenta i 5 uzoraka tla koji su svi prikupljeni s područja Republike Hrvatske.

Sorpcija je prikazana Freundlichovim i Dubinin – Radushkevichovim izotermama. Također, ispitivao se utjecaj ionske jakosti i utjecaj pH na sorpciju metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta.

2. OPĆI DIO

2.1. Farmaceutici

Farmaceutici su prirodni ili sintetski proizvodi koji sadrže aktivnu tvar(i) namijenjenu sprječavanju, dijagnosticiranju ili liječenju bolesti, kao i za ublažavanje simptoma kod ljudi ili životinja [1]. Naziv farmaceutici podrazumijeva sve terapijske lijekove koji su namijenjeni ljudima te veterinarske lijekove i dodatke prehrani [2]. Većina farmaceutika je polarne prirode, a njihova molekulska masa se kreće od 200 do 500/1000 Da [3]. Farmaceutici se s obzirom na njihova svojstva dijele u sljedeće grupe: anatomske, terapijske i kemijske [1]. Nadalje, farmaceutici se prema svojoj svrsi i biološkoj aktivnosti mogu klasificirati na: antibiotike, analgetike, antineoplastike, antihistaminike i druge. Isto tako, postoji podjela farmaceutika unutar skupine antibiotika prema kojoj se oni dijele na: β -laktame, cefalosporine, peniciline, kinoline, makrolide te mnoge druge [3].

2.1.1. Farmaceutici i okoliš

Među više od 3000 različitih aktivnih farmaceutskih tvari, više od 200 ih je identificirano u okolišu [4]. Farmaceutske tvari mogu dospjeti u okoliš na različite načine: putem emisije iz industrijskih postrojenja, nepropisnim odlaganjem neiskorištenih ili isteklih lijekova te izlučivanjem u zrak preko znoja, sline ili urina ljudi ili životinja koji primaju lijekove [1]. Njihov ulazak u okoliš moguć je iz bolnica, životinjskih farmi, odlagališta pa čak i groblja [5]. Isto tako, farmaceutici su pronađeni u površinskim vodama, tlu i vodovodnoj vodi. Iako su koncentracije tih farmaceutika niske, povećava se zabrinutost radi mogućeg dugotrajnog učinka na ljude i vodene organizme ako su dugo izloženi ovim spojevima [2]. Problemi koji se javljaju uz prisutnost farmaceutika u okolišu uključuju poremećaje fizioloških procesa i reproduktivne funkcije organizma, razvoj rezistentnih bakterija te povećanje toksičnosti nekih farmaceutski aktivnih tvari [6].

Važno je poznavati fizikalno – kemijska svojstva farmaceutika jer se zbog njih farmaceutici vežu na sediment i tlo ili podliježu abiotičkim ili biotičkim procesima razgradnje. Abiotički procesi razgradnje podrazumijevaju fotolizu i hidrolizu, dok biotički procesi uključuju biološku razgradnju farmaceutika bakterijama i gljivicama. Kao rezultat navedenih procesa

2.1.2. Antiemetici

Antiemetici su lijekovi koji djeluju protiv povraćanja i mučnine. Najpoznatiji antiemetici su klorpromazin, haloperidol, ondansetron i metoklopramid. Vrlo poželjno farmakodinamičko svojstvo koje poboljšava djelovanje antiemetika je povećana lipofilnost lijeka [8]. Da bi terapija antiemetcima bila najučinkovitija treba je započeti prije nego su mučnina i povraćanje započeli kako bi se smanjila mogućnost daljnjeg razvijanja mučnina i povraćanja. Antiemetici se dijele u sljedeće skupine [9]:

- Supstituirani benzamidi → metoklopramid
- Fenotiazini → klorpromazin, prometazin
- Butirofenoni → haloperidol, droperidol
- Benzodiazepini → diazepam
- Kortikosteroidi → deksametazon
- Kanabinoidi → nabilon
- 5 – HT₃ antagonisti → granisetron, tropisetron
- Ostali antiemetici → antihistaminici, antikolinergici.

U ovom radu ispitivan je antiemetik koji kemijski gledano spada u skupinu sulfonamida.

2.1.3. Sulfonamidi

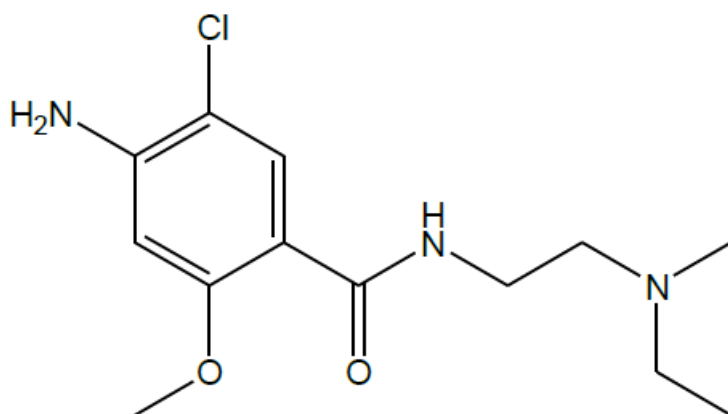
Sulfonamidi su skupina sintetskih antimikrobnih sredstava te su strukturni analozi para – aminobenzojeve kiseline. Oni se uglavnom izlučuju u mokraći. Danas se sulfonamidi najčešće koriste u kombinaciji s drugim antimikrobnim sredstvima. Kao monoterapija, koriste se uglavnom za liječenje jednostavnih, akutnih infekcija mokraćnog sustava. Većina sulfonamida je netopljiva u kiseloj mokraći te se stoga talože u urinarnom traktu. Jednom kada se sulfonamidi apsorbiraju, oni se široko rasprostranjuju u tjelesnim tekućinama i tkivima, uključujući središnji živčani sustav. Sulfonamidi su uglavnom bakteriostatički te usporavaju rast inhibirajući sintezu folne kiseline [10].

Nadalje, sulfonamidi spadaju u važne farmakološki aktivne tvari zajedno s penicilinima, kinolinima, cefalosporinima, aminoglikozidima i tetraciklinima. Primjenu sulfonamida karakterizira vrlo kratko djelovanje, brzo izlučivanje iz organizma te biotransformacija u jetri

postupcima acetiliranja. Također, sulfonamidi izazivaju anemiju, leukopeniju te različite promjene na koži [11].

2.1.4. Metoklopramid

Metoklopramid je farmaceutik koji spada u skupinu antiemetika, a kemijski gledano pripada skupini sulfonamida. Struktura metoklopramida prikazana je na slici 2. Metoklopramid povećava mišićne kontrakcije u gornjem probavnom traktu što ubrzava brzinu pražnjenja želuca u crijeva [12]. Također, metoklopramid (4-amino-5-kloro-N-[2-(dietilamino) etil]-2-metoksibenzamid) ima širok spektar kliničkih primjena u različitim područjima kao što je gastroenterologija, ginekologija, kirurgija, radiologija i kardiologija. Pokazuje antiemetičko i prokinetičko djelovanje, a obično se koristi u prevenciji i za ublažavanje mučnina i povraćanja [13].



Slika 2 - Strukturna formula metoklopramida [13]

2.2. Tlo

Tlo je površinski dio Zemljine kore koje se sastoji od mineralnih čestica, organskih tvari, vode, zraka i živih organizama. Nastalo je tijekom dugog geološkog razdoblja pod utjecajem tektonskih poremećaja i atmosferilija mehaničkim i kemijskim trošenjem matičnih stijena. Tlo je granica između geosfere, atmosfere i hidrosfere [2]. Tlo karakterizira niz svojstava kao što su morfologija, mehanička građa, kemijski sastav te fizikalna, kemijska i biološka svojstva. Nadalje, tlo je vrlo bitna komponenta čovjekova okoliša i dio je kopnenoga ekosustava. Bitno je za proizvodnju hrane, organskih tvari, spremište hranjivih tvari za biljke i oborinsku vodu jer tlo djeluje kao filter i pufer te obnavlja i čisti podzemnu i pitku vodu [14].

2.2.1. Sastav tla

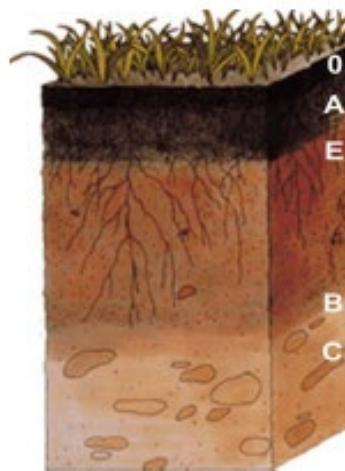
Sastav tla je složen i ovisi o mnogo čimbenika, a posebice o klimatskim i geološkim uvjetima. Mineraloški sastav tla ovisi o vrsti tla, a njegova kemijska svojstva su bitna zbog poticanja plodnosti tla koje nas hrani i ona variraju u skladu s dinamikom procesa u tlu. Tlo se sastoji od svih elemenata Zemljine kore, ali i mnogo drugih. Udio čvrste faze u tlu čini 50 %, od čega 45 % čini mineralni (anorganski) dio, a 5 % je organski dio ukupnog sastava tla. Tekuća faza tla se sastoji od vode s otopljenim sastojcima (25 %), a plinovitu fazu čini zrak (25 %) [2].

Kao što je već spomenuto, tlo čini veliki broj elemenata pa je tako kisik najzastupljeniji element u tlu koji u njega dospijeva iz atmosfere. Njega slijedi silicij koji tvori okosnicu tla od silikatnih i alumosilikatnih minerala, kvarca i drugih spojeva. Sljedeći po zastupljenosti je ugljik koji je u čvrstoj fazi tla vezan u karbonatima i organskim spojevima, a otopljen u vodi tla povećava njezinu kiselost što onda poboljšava otapanje nekih minerala uz istodobno oslobađanje hranjivih tvari. Dušik se u tlu nalazi vezan u organskim spojevima ili slobodan u ekološki internom zraku pedosfere, a također se nagomilava i biotičkim i abiotičkim procesima. Fosfor je u tlu najviše vezan u obliku anorganskih fosfata, od kojih su topljiviji kalijev, natrijev i amonijev fosfat. Ostali elementi koji se nalaze u tlu su: sumpor, kalij, kalcij, željezo, magnezij i natrij. Najveći izvor sumpora su vulkanske erupcije u obliku plinovitih sumporovih spojeva i para, a glavni izvor kalija u tlu su tinjci i glinenci. Kalcij je uglavnom vezan u anorganskim mineralima poput kalcita, dolomita, sadre (gipsa) i alumosilikata te u

pojedininim organskim solima, a njegova rasprostranjenost ovisi o tipu tla i mineralnom sastavu. Velik dio željeza je vezan u teško topljivim anorganskim spojevima, a magnezij je sastavni dio klorofila i povoljno djeluje na strukturu tla. Natrij je sastavni dio alumosilikata i silikata, a s anionima tla daje lako topljive fosfate, sulfate, kloride, nitrare, karbonate i hidrogenkarbonate [2].

Nadalje, neživa organska tvar tla se djelovanjem životinjskog svijeta i mikroorganizama može razgraditi do vode, CO₂, NH₃ i biogenih elemenata ili se pretvoriti u humus. Humus je heterogena organska tvar koja je nastala razgradnjom primarnih organskih tvari i sintezom novih, složeniji spojeva. Humus je, uz glinu, najaktivnija sastavnica tla, zbog svoga koloidnog karaktera. Elementarni sastav humusa je 51 – 62 % ugljika, 2,8 – 6,6 % vodika, 31 – 36 % kisika te 3,6 – 5,5 % dušika [2].

2.2.2. Pedološki profil tla



Slika 3 - Shematski prikaz pedološkog profila tla [15]

Na pedološkom profilu tla, promatrajući profil od površine prema dubini, mogu se razlikovati sljedeći horizonti [15]:

- O – organski horizont je površinski sloj koji se sastoji od lišća i raspadnute organske tvari. Obradene površine ili pustinje nemaju tog horizonta.

- A – humusno akumulativni horizont tamne boje koji u sebi sadrži humus. Pošto sadrži dosta organske tvari onda je on optimalne mrvičaste (granularne) strukture.
- E – eluvijalni horizont koji se nalazi ispod O ili A horizonta. Uvijek ima svjetliju nijansu u boji od oba horizonta s kojima graniči, a ako sadrži više humusa, boja će mu biti tamnija.
- B – iluvijalni mineralni horizont u kojem se taloženjem nakupljaju glina, spojevi željeza i spojevi aluminija. Pretežno je crvenkaste, žutosmeđe ili tamnosmeđe boje zbog prisutnosti minerala gline ili spojeva željeza.
- C – najdonji horizont, odnosno to je matična stijena od rahlog materijala (pijesak, les, lapor).

2.2.3. Tipovi tla

Tipovi tla se dijele na sljedeći način [16]:

1. Ilovasto tlo – koristi se kao temeljno tlo za uzgoj biljaka jer većina biljaka dobro raste u njemu. Boja mu je smeđa, a struktura rastresita. Ilovasto tlo je bogato nutrijentima te je lako za okopavanje.
2. Krednjačko ili vapnenasto tlo – veoma je plitko, puno gruda bijele krede ili kamenja te lako propušta vodu. Krednjačka zemlja ograničava broj biljaka koji mogu rasti na njoj iz razloga što je uvijek lužnata. Također je obrađivanje takve zemlje komplicirano jer je puna kamenja i komadića vapnenca.
3. Glinasto tlo – prirodno je bogato nutrijentima, ljepljivo je za rukovanje te ga se može lako rukama oblikovati u kuglu. Veliki dio godine teško je za okopavanje.
4. Muljevito ili naplavno tlo – zbog svojih sitnih dijelova koje sadrži ovo tlo ono ima svilenkastu finoću. Ono sadrži fine čestice jer ih je naplavila riječna struja te takva tla ne zadržavaju puno vode.
5. Tresetno tlo – glasi kao jedno od najboljih tala na kojima biljke mogu veoma dobro rasti ako se prilagode njegovoj kiselosti. Crne je boje, lagano za obradu i spužvasto na dodir. Tijekom zime sadrži dosta vlage, a ljeti je uglavnom suho.
6. Pješčano tlo – pješčano smeđe je boje, lagano za obradu, a na dodir je grubo i oštro. Ova tla se moraju često zalijevati jer je kod njih veoma slabo zadržavanje vode.

2.3. Sediment

Sediment je bilo koja čestična tvar koja se može transportirati strujanjem tekućine [17]. Sediment je također mineralni taložni materijal koji nastaje razaranjem površinskih dijelova Zemljine kore ili je posljedica mehaničkih aktivnosti geoloških procesa. Sedimenti nakon nekog vremena stvaraju sedimentne stijene [18]. Sedimentne stijene su nastale fizikalno – kemijskom razgradnjom metamorfnih, magmatskih i starijih sedimentnih stijena, transportom te litifikacijom prethodno sedimentiranih čestica, zatim kristalizacijom iz otopina i biološkim procesima [19]. Sedimenti i sedimentne stijene nastaju na i pri površini Zemlje, u morima, jezerima i rijekama. Kod povećanog tlaka i viših temperatura na većim dubinama, sedimenti se postepeno preobražavaju ili metamorfoziraju u metamorfne stijene. Osnovni uvjet da bi sediment nastao je postojanje ishodišnog materijala, a to su prvenstveno u evoluciji Zemljine kore bile magmatske, a kasnije i metamorfne te starije sedimentne stijene [20]. Najrasprostranjenije sedimentno kamenje su glinci (76 %), nakon njih pješčenjaci (18 %) i na kraju vapnenci (6 %). Sedimentne stijene u životu biljnog svijeta Republike Hrvatske imaju značajnu ulogu jer je gotovo sav krš naše domovine izgrađen od sedimentnog kamenja, točnije od dolomita i vapnenaca. Vapnenci sadrže preko 99 % karbonata kalcija i magnezija dok su dolomiti uglavnom kalcijsko – magnezijски karbonati [21].

2.3.1. Razgradnja ili trošenje sedimentnih stijena

Razgradnja ili trošenje sedimentnih stijena je proces razaranja stijena na Zemljinoj površini ili plitko ispod površine zbog erozije, djelovanja atmosferilija, vode, leda, klimatskih i temperaturnih promjena. Tijekom te razgradnje, znatno se mijenja mineralni sastav određene stijene iz razloga što dio minerala nestaje zbog slabe otpornosti ili prelazi u nove minerale koji su stabilni u promijenjenim fizikalno – kemijskim uvjetima.

Razlikuju se tri vrste, odnosno tipa razgradnje, a to su [19]:

- Fizička razgradnja – u toj vrsti razgradnje ne dolazi do nastanka novih minerala već se odvija samo usitnjavanje stijena.
- Kemijska razgradnja – naziva se još i dekompozicija i ona se odvija pod djelovanjem vode koja je obogaćena agresivnim komponentama.

- Biološko trošenje – je treći tip razgradnje koji se zbiva pod utjecajem organskih procesa.

2.3.2. Podjela sedimentnih stijena

Sedimentne stijene se dijele na:

- Klastične sedimentne stijene – sastoje se od čestica koje su nastale razaranjem drugih stijena, odnosno taloženjem i vezivanjem ili cementacijom čestica nastalih fizikalnom razgradnjom eruptivnih, metamorfnih i starijih sedimentnih stijena. Klastične stijene se mogu još podijeliti prema stupnju vezanosti čestica na nevezane, polu – vezane i vezane te s obzirom na veličinu sastojaka klastičnih stijena na krupno, srednje i sitnoklastične stijene.
- Neklastične sedimentne stijene – postoje dva tipa, a to su kemogene i organogene. Kemogene stijene nastaju kristalizacijom iz otopine dok organogene stijene nastaju taloženjem organskih tvari ili anorganskih skeletnih dijelova organizama.

Klastične sedimentne stijene			
Veličina i naziv čestica	Nevezani sedimenti	Poluvezana stijena	Vezana stijena
> 2 mm psefiti (ruditi)	šljunak		konglomerat
	kršje		breča
2 - 0.06 mm psamiti (areniti)	pijesak		pješčenjak, grauvaka arkoza, kalkarenit
0.06 - 0.002 mm siltovi (alevriti)	prah, mulj	prapor (les)	siltit (alevrolit)
< 0.002 mm peliti (lutiti)		glina	lapor
Neklastične sedimentne stijene			
Kemijske sedimentne stijene		Organogene sedimentne stijene	
vapnenac, dolomit, bigar (sedra), sige, travertin, oniks-mramor, gips (sadra), anhidrit, rožnac (čert, flint, rožnjak)		vapnenac, diatomit, radiolarit, spikulit (spongolit)	

Slika 4 - Općeniti pregled sedimentnih stijena [22]

Wentworth-ova ljestvica		Atterberg-ova ljestvica	
	BLOKOVI	BLOKOVI	
25B — aj	ŠLJUNAK	KRUPNI ŠLJUNAK	
4 -			OBLUCI (cobbles)
7			KRUPNI (pebbles)
-/1*			SITNI (granules)
V U • a . -/1*	PIJESAK	KRUPNI PIJESAK	
			vrlo krupni
			krupni
			srednji
			sitni
0,125	vrlo sitni	SITNI PIJESAK	
0,075			
0,063			
0,05			
0,04			
0,03			
0,025			
0,02			
0,015			
0,012			
0,01			
0,0075			
0,006			
0,0045			
0,003			
0,002			
0,0015			
0,001			
0,00075			
0,0006			
0,00045			
0,0003			
0,0002			
0,00015			
0,0001			
0,000075			
0,00006			
0,000045			
0,00003			
0,00002			
0,000015			
0,00001			
0,0000075			
0,000006			
0,0000045			
0,000003			
0,000002			
0,0000015			
0,000001			
0,00000075			
0,0000006			
0,00000045			
0,0000003			
0,0000002			
0,00000015			
0,0000001			
0,000000075			
0,00000006			
0,000000045			
0,00000003			
0,00000002			
0,000000015			
0,00000001			
0,0000000075			
0,000000006			
0,0000000045			
0,000000003			
0,000000002			
0,0000000015			
0,000000001			
0,00000000075			
0,0000000006			
0,00000000045			
0,0000000003			
0,0000000002			
0,00000000015			
0,0000000001			
0,000000000075			
0,00000000006			
0,000000000045			
0,00000000003			
0,00000000002			
0,000000000015			
0,00000000001			
0,0000000000075			
0,000000000006			
0,0000000000045			
0,000000000003			
0,000000000002			
0,0000000000015			
0,000000000001			
0,00000000000075			
0,0000000000006			
0,00000000000045			
0,0000000000003			
0,0000000000002			
0,00000000000015			
0,0000000000001			
0,000000000000075			
0,00000000000006			
0,000000000000045			
0,00000000000003			
0,00000000000002			
0,000000000000015			
0,00000000000001			
0,0000000000000075			
0,000000000000006			
0,0000000000000045			
0,000000000000003			
0,000000000000002			
0,0000000000000015			
0,000000000000001			
0,00000000000000075			
0,0000000000000006			
0,00000000000000045			
0,0000000000000003			
0,0000000000000002			
0,00000000000000015			
0,0000000000000001			
0,000000000000000075			
0,00000000000000006			
0,000000000000000045			
0,00000000000000003			
0,00000000000000002			
0,000000000000000015			
0,00000000000000001			
0,0000000000000000075			
0,000000000000000006			
0,0000000000000000045			
0,000000000000000003			
0,000000000000000002			
0,0000000000000000015			
0,000000000000000001			
0,00000000000000000075			
0,0000000000000000006			
0,00000000000000000045			
0,0000000000000000003			
0,0000000000000000002			
0,00000000000000000015			
0,0000000000000000001			
0,000000000000000000075			
0,00000000000000000006			
0,000000000000000000045			
0,00000000000000000003			
0,00000000000000000002			
0,000000000000000000015			
0,00000000000000000001			
0,0000000000000000000075			
0,000000000000000000006			
0,0000000000000000000045			
0,000000000000000000003			
0,000000000000000000002			
0,0000000000000000000015			
0,000000000000000000001			
0,00000000000000000000075			
0,0000000000000000000006			
0,00000000000000000000045			
0,0000000000000000000003			
0,0000000000000000000002			
0,00000000000000000000015			
0,0000000000000000000001			
0,000000000000000000000075			
0,00000000000000000000006			
0,000000000000000000000045			
0,00000000000000000000003			
0,00000000000000000000002			
0,000000000000000000000015			
0,00000000000000000000001			
0,0000000000000000000000075			
0,000000000000000000000006			
0,0000000000000000000000045			
0,000000000000000000000003			
0,000000000000000000000002			
0,0000000000000000000000015			
0,000000000000000000000001			
0,00000000000000000000000075			
0,0000000000000000000000006			
0,00000000000000000000000045			
0,0000000000000000000000003			
0,0000000000000000000000002			
0,00000000000000000000000015			
0,0000000000000000000000001			
0,000000000000000000000000075			
0,00000000000000000000000006			
0,000000000000000000000000045			
0,00000000000000000000000003			
0,00000000000000000000000002			
0,000000000000000000000000015			
0,00000000000000000000000001			
0,0000000000000000000000000075			
0,000000000000000000000000006			
0,0000000000000000000000000045			
0,000000000000000000000000003			
0,000000000000000000000000002			
0,0000000000000000000000000015			
0,000000000000000000000000001			
0,00000000000000000000000000075			
0,0000000000000000000000000006			
0,00000000000000000000000000045			
0,0000000000000000000000000003			
0,0000000000000000000000000002			
0,00000000000000000000000000015			
0,0000000000000000000000000001			
0,000000000000000000000000000075			
0,00000000000000000000000000006			
0,000000000000000000000000000045			
0,00000000000000000000000000003			
0,00000000000000000000000000002			
0,000000000000000000000000000015			
0,00000000000000000000000000001			
0,0000000000000000000000000000075			
0,000000000000000000000000000006			
0,0000000000000000000000000000045			
0,000000000000000000000000000003			
0,000000000000000000000000000002			
0,0000000000000000000000000000015			
0,000000000000000000000000000001			
0,00000000000000000000000000000075			
0,0000000000000000000000000000006			
0,00000000000000000000000000000045			
0,0000000000000000000000000000003			
0,0000000000000000000000000000002			
0,00000000000000000000000000000015			
0,0000000000000000000000000000001			
0,000000000000000000000000000000075			
0,00000000000000000000000000000006			
0,000000000000000000000000000000045			
0,00000000000000000000000000000003			
0,00000000000000000000000000000002			
0,000000000000000000000000000000015			
0,00000000000000000000000000000001			
0,0000000000000000000000000000000075			
0,000000000000000000000000000000006			
0,0000000000000000000000000000000045			
0,000000000000000000000000000000003			
0,000000000000000000000000000000002			
0,0000000000000000000000000000000015			
0,000000000000000000000000000000001			
0,00000000000000000000000000000000075			
0,0000000000000000000000000000000006			
0,00000000000000000000000000000000045			
0,0000000000000000000000000000000003			
0,0000000000000000000000000000000002			
0,00000000000000000000000000000000015			
0,0000000000000000000000000000000001			
0,000000000000000000000000000000000075			
0,00000000000000000000000000000000006			
0,000000000000000000000000000000000045			
0,00000000000000000000000000000000003			
0,00000000000000000000000000000000002			
0,000000000000000000000000000000000015			
0,00000000000000000000000000000000001			
0,0000000000000000000000000000000000075			
0,000000000000000000000000000000000006			
0,0000000000000000000000000000000000045			
0,000000000000000000000000000000000003			
0,000000000000000000000000000000000002			
0,0000000000000000000000000000000000015			
0,000000000000000000000000000000000001			
0,00000000000000000000000000000000000075			
0,0000000000000000000000000000000000006			
0,00000000000000000000000000000000000045			
0,0000000000000000000000000000000000003			
0,0000000000000000000000000000000000002			
0,00000000000000000000000000000000000015			
0,0000000000000000000000000000000000001			
0,000000000000000000000000000000000000075			
0,00000000000000000000000000000000000006			
0,000000000000000000000000000000000000045			
0,00000000000000000000000000000000000003			
0,00000000000000000000000000000000000002			
0,000000000000000000000000000000000000015			
0,00000000000000000000000000000000000001			
0,0000000000000000000000000000000000000075			
0,000000000000000000000000000000000000006			

2.4. Fizikalno – kemijske značajke tla i sedimenta [15, 19]

Fizikalne značajke tla i sedimenta su: mehanički sastav / tekstura, struktura, relativna gustoća, poroznost, temperatura te morfometrijske značajke zrna.

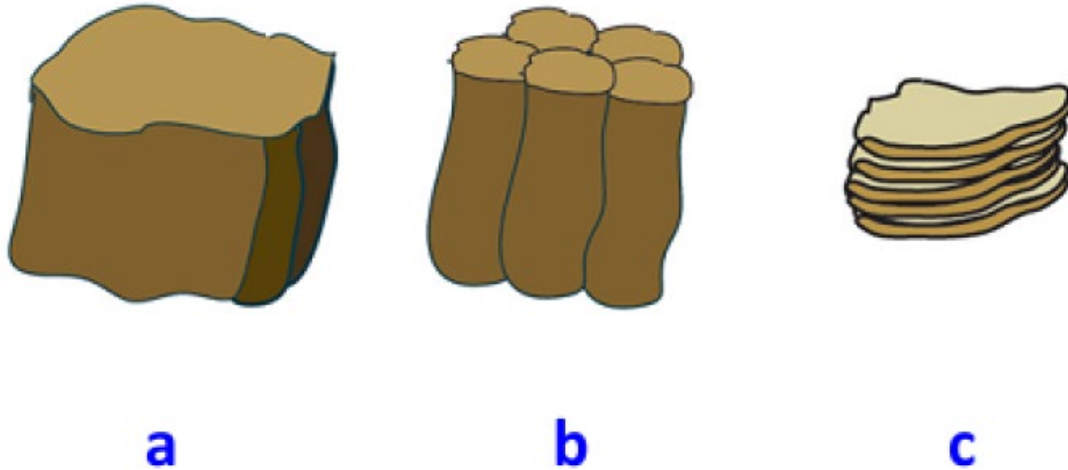
Mehanički sastav / tekstura – Čestice koje se ne mogu dodatno usitniti su pod djelovanjem slabih sila, a nazivaju se mehaničkim ili granulometrijskim elementima. U tlu/sedimentu se uglavnom javljaju tvoreći krupnije čestice, tzv. strukturne agregate. Mehanički ili granulometrijski elementi se mogu podijeliti u skupine ovisno o određenoj donjoj i gornjoj granici veličine, a takve skupine se nazivaju granulometrijske frakcije. Maseni udio neke frakcije u pojedinom tlu/sedimentu određuje njegovu teksturu, odnosno mehanički sastav. Udio pojedine frakcije može varirati u velikom intervalu pa tekstura tla/sedimenta može biti raznolika zbog čega postoji više različitih teksturnih klasa tla. Granulometrijske frakcije tla promjera većeg od 2 mm nazivaju se skelet, a one koje su manje nazivaju se sitno tlo ili sitnica. Prema različitim veličinama promjera čestica razlikuju se:

- skelet (kamen i šljunak) – čestice promjera 2 – 20 mm, a mogu biti zaobljene ili oštrobridne.
- pijesak – čestice promjera 0,2 – 2 mm. Rastresita frakcija koja ne sadrži vodu i jako je propusna za vodu te može sadržavati glinu.
- prah – čestice promjera 0,02 – 0,2 mm. Manje rastresita frakcija od pijeska koja, za razliku od pijeska, dobro zadržava vodu i slabije ju propušta.
- glina – čestice promjera manjeg od 0,02 mm. To je najvažnija i najaktivnija mehanička frakcija tla. Odlikuje se plastičnošću kad se pomiješa s vodom.

Tekstura sedimentnih stijena može biti homogena, slojevita i brečasta.

Struktura – Pojedini mehanički elementi su u tlu povezani u veće nakupine i tvore tzv. strukturne agregate. Strukturni agregati mogu biti prirodni i antropogeni, a u tlu se uglavnom nalaze odvojeni jedni od drugih te svojom veličinom, oblikom i načinom rasporeda u tlu određuju strukturu tla. Razvrstavanje strukture se najčešće provodi na temelju veličine i oblika strukturnih agregata, tj. njihovih promjera pa stoga razlikujemo: mikroagregate (do 0,25 mm), mezoagregate (0,25 – 2,00 mm), makroagregate (2,00 – 50,0 mm) i megaagregate (iznad 50,0 mm). Nadalje, strukturne agregate možemo podijeliti prema obliku na: kockaste, prizmatične ili stubaste i plosnate.

Struktura tla je jedan od najbitnijih čimbenika plodnosti tla jer ovisno o strukturi razlikuju se prozračna tla, rahla, pjeskovita itd. Struktura sedimentnih stijena dijeli se na klastične (krupnoklastične, srednjeklastične i sitnoklastične) te na kristalaste.



Slika 6 - Različiti oblici strukturnih agregata
(a – kockasti; b – prizmatični ili stubasti; c - plosnati) [15]

Relativna gustoća – To je broj koji pokazuje koliko je puta njegova masa veća od mase jednakog volumena vode pri čemu se razlikuje relativna gustoća praha (R_{gp}) i relativna gustoća volumena (R_{gv}). Kod određivanja R_{gp} se pore ne uzimaju u obzir, dok se kod određivanja R_{gv} pore ne izuzimaju. Vrijednost R_{gv} je promjenjiva veličina i mijenja se obradom i zbijanjem te za ona/e tla/sedimenta koja imaju visoku vrijednost R_{gv} se smatra da su zbijena i loših fizikalnih osobina.

Poroznost – Pore ili šupljine koje se javljaju u tlu/sedimentu su slobodni prostori između strukturnih agregata, a njihov ukupni prostor odnosno sadržaj je izražen volumnim postotkom koji se naziva poroznost tla/sedimenta. Ona se označava velikim tiskanim slovom P , a računa se prema sljedećoj formuli:

$$P [\%] = \left(1 - \frac{R_{gv}}{R_{gp}}\right) \times 100 \quad (2-1)$$

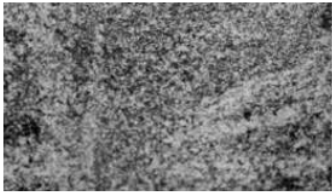




Također, u porama se mogu nalaziti voda, zrak ili dijelovi žive prirode.

Temperatura – Toplina je od velike važnosti za aeraciju tla, kretanje vlage u tlu/sedimentu, klijanje i nicanje bilja te mnogo drugih aktivnosti. Glavni izvor zagrijavanja tla/sedimenta je sunčeva energija, a pri tome samo 1/3 ukupne emitirane sunčeve energije dopiže na površinu

tla/sedimenta. Energija koja je upijena u tlo/sediment zagrijava krute, tekuće i plinovite sastavnice te se širi od površine prema dubljim dijelovima tla/sedimenta. Kolika količina topline kao i koliko će se brzo ona širiti u tlu/sedimentu ovisi o položaju, godišnjem dobu, vrsti pokrova i sličnim čimbenicima.

Morfometrijske značajke zrna – u njih spadaju [20]:

- oblik zrna – prema obliku zrna mogu biti kuglasta, diskoidna, pločasta, prizmatična, štapićasta, listićava, vretenasta ili potpuno nepravilna. Primarni oblik zrna u matičnoj stijeni znatno ovisi o kristalografskim svojstvima minerala.
- spljoštenost zrna – osim oblika zrna, poseban parametar koji se određuje je spljoštenost zrna. On je definiran kao odnos najduže, srednje i najkraće osi, odnosno dužine, širine i debljine zrna.
- sferičnost zrna – naziva se još i „kuglatost zrna“ iz razloga što predstavlja približavanje oblika zrna kugli. Točnije, sferičnost zrna je koeficijent koji pokazuje kako se oblik nekog zrna odnosi prema kugli istoga promjera kao što je najveći promjer toga zrna.
- zaobljenost zrna – je kvantitativni koeficijent koji pokazuje odnos između uglova i bridova zrna prema polumjeru najvećega mogućeg upisanog kruga u zrno. Stupanj zaobljenosti varira od 0 do 1 te na temelju toga zrna možemo svrstati u pet skupina: uglasta, poluuglasta, poluzaobljena, zaobljena i vrlo dobro zaobljena zrna.
- pivotabilnost zrna – naziva se sklonost zrna kotrljanju koja je u uskoj vezi sa sferičnošću i zaobljenošću zrna, a definirana je potrebnim vremenom za koje zrna prođu određenu dužinu puta u koritu

Stijene	Struktura	Tekstura	
SEDIMENTNE <i>mehanički sedimenti</i> <i>kemijski sedimenti</i> <i>organogeni sedimenti</i>	Klastična <i>psefitska</i> <i>psamitska</i> <i>siltitska</i> <i>pelitska</i>	Homogena (masivna) 	
	Kristalasta <i>krupnokristalasta</i> <i>sitnokristalasta</i> <i>afanitska</i> <i>amorfna</i> <i>oolitska i sferolitska</i>		Trakasta i slojevita 
	Organogena		Brečasta 

Slika 7 - Prikaz fizikalnih značajki sedimentnih stijena [23]

Kemijske značajke tla/sedimenta predstavljaju veoma bitan čimbenik plodnosti tla te one utječu na biološke, mehaničke i fizikalne značajke tla/sedimenta kao i na plodnost tla. One su posljedica mnogobrojnih pedogenetskih procesa, a različitim kemijskim procesima u tlu/sedimentu nastaju novi spojevi. U kemijske značajke ubrajaju se humus, sorptivna sposobnost, pH, adsorpcijski kompleks te specifična provodnost.

Humus – Humus je najbitnija kemijska sastavnica tla/sedimenta koloidnog karaktera, a njega čini sva mrtva organska tvar u tlu/sedimentu. On nastaje nepotpunom razgradnjom u različitim procesima humifikacije biljnih, životinjskih ostataka te mikroorganizama. Humus se ne može izraziti jedinstvenom kemijskom formulom jer mu je sastav vrlo složen. Sastoji se od ugljika (52 – 60 %), kisika (32 – 38 %), vodika (3 – 4 %), dušika (4 – 5 %), fosfora (0,4 - 0,6 %), sumpora (0,4 - 0,6 %) te huminske tvari koja podrazumijeva fulvo kiseline, huminske kiseline i humine. Na temelju sadržaja pojedinih frakcija razlikuju se dvije vrste humusa:

- blagi ili zreli humus – uglavnom se sastoji od huminskih kiselina i njihovih soli, otporan je na razgradnju, a tlu osigurava najbolje kemijske, fizikalne i biološke značajke jer poboljšava vodni kapacitet i otpornost prema eroziji.
- kiseli ili sirovi humus – nepovoljni oblik humusa koji nastaje sporom humifikacijom u uvjetima niskog pH tla/sedimenta, hladne i vlažne klime, a organski ostaci su siromašni bazama i dušikom.

S obzirom na udio humusa u tlu/sedimentu razlikuju se [14]:

- vrlo slabo humozni - sadrže manje od 1 % humusa
- slabo humozni - sadrže 1 – 3 % humusa
- dosta humozni - imaju u sebi 3 – 5 % humusa
- jako humozni - sadrže 5 – 10 % humusa
- vrlo jako humozni - više od 10 % humusa.

Sorptivna sposobnost – Jedna je od vrlo važnih značajki tla/sedimenta koja najviše ovisi o teksturi tla/sedimenta. Predstavlja sposobnost tla/sedimenta da u sebi veže i zadržava različite tvari – ione ili molekule u otopini tla/sedimenta, koloidne čestice suspendirane u vodi, mikroorganizme koji žive u tlu/sedimentu. Postoje različiti mehanizmi tog vezanja koji mogu biti:

- mehanička sorpcija – zadržavanje čestica u tlu/sedimentu čije su dimenzije veće od dimenzija pora te im je na taj način onemogućeno kretanje kroz tlo/sediment. Ova sorpcija smanjuje vodopropusnost.
- fizikalna sorpcija – proces fizikalnog vezanja molekula plinova ili u vodi otopljenih molekula na koloidne čestice tla/sedimenta. To vezanje se događa pod utjecajem sila površinskog privlačenja koje nastaju na granici između krute i tekuće faze tla/sedimenta.
- kemisorpcija ili kemijska sorpcija – proces transformacije kemijskim putem lako topljivih spojeva u teže topljive spojeve. Kemijska adsorpcija je najčešće ireverzibilan proces. Novonastali kemijski spoj sadrži makromolekularni sloj koji dobro prijanja uz površinu i teško se od nje odvaja.
- fizikalno – kemijska sorpcija – u ovom procesu se kationi iz otopine tla/sedimenta vežu fizikalno – kemijskim silama na površinu koloidne čestice negativnog naboja. Kod ove vrste sorpcije, tlo/sediment može zamijeniti jedan dio svojih kationa s jednakom količinom kationa iz otopine tla.

- biološka sorpcija – pojava kod koje biljka iz otopine tla/sedimenta prima hranjive tvari u ionskom obliku te na taj način akumulira biogene elemente u netopljivi organski oblik. Cijela ova pojava se događa uz prisutnost viših biljaka i mikroorganizama.

pH – Kod određivanja pH tla/sedimenta bitna je pH izmjenjivačka reakcija, odnosno potencijalna kiselost koja pokazuje sumu vodikovih iona sorbiranih na površini adsorpcijskog kompleksa i njegovu sposobnost da slabe baze tog kompleksa zamjenjuje za katione neutralnih soli i soli jakih baza i slabih kiselina. Važan utjecaj na kemijska, fizikalna i biološka svojstva tla/sedimenta ima reakcija tla/sedimenta (stupanj kiselosti odnosno bazičnosti).

Adsorpcijski kompleks – Predstavlja skup organskih i mineralnih koloida koji na svojoj površini mogu adsorbirati katione, ali na način da se ti kationi mogu u jednostavnim kemijskim reakcijama zamjenjivati s drugim kationima iz otopine tla/sedimenta, točnije s tvarima s kojima dolazi u dodir. Drugi naziv za adsorpcijski kompleks je izmjenjivački kompleks iz razloga što se čestice čvrste faze izmjenjuju s česticama tekuće faze, a ponekad i plinovite. Ako je adsorpcijski kompleks sedimenta manji od 35 % on se smatra niskim, ako je između 35 – 65 % smatra se srednjim, a ako je iznad 65 % onda je visok.

Specifična provodnost – Da bi se procijenila ukupna mineralizacija tla/sedimenta kao posljedica prisutnih slobodnih iona, odnosno topljivih soli u tlu/sedimentu mjeri se specifična provodnost. Razlikuju se slana/i tla/sedimenti koji sadrže visoke koncentracije kationa vodotopljivih soli (K^+ , Ca^{2+} , Na^+) i alkalna/i tla/sedimenti u kojima je više od 15 % od ukupno zamjenjivih kationa zasićeno Na^+ ionima.

2.5. Sorpcija

Sorpcija (lat. *sorbere*: srkati, gutati) je selektivno upijanje tvari (plinova, para, kapljevina, krutina) od neke druge tvari, odnosno to je prijanjanje jedne tvari uz drugu. Sorpcija može biti ograničena samo na fizički kontakt tvari (adsorpcija, apsorpcija) ili može biti povezana s kemijskom reakcijom (kemisorpcija). Obrnuti proces sorpcije naziva se desorpcija [24]. Sorpcija je izuzetno bitan proces jer može znatno utjecati na sudbinu i utjecaj kemikalija u okolišu [25]. Sorpcija je jedan od dominantnih proces između različitih fizikalnih, kemijskih i bioloških procesa koji utječu na transport kemikalija do površinskih i podzemnih voda. Sorpcijsko ponašanje farmaceutika se kontrolira njihovim fizikalno – kemijskim svojstvima (topljivost u vodi, koeficijent raspodjele, pK_a), vrstom čvrstih matrica (sadržaj organske tvari i minerala tla, pH, ionska jakost) te uvjetima okoline (pH i temperatura). Spojevi sa slabim sorpcijskim svojstvima imaju veliku pokretljivost u tlu i predstavljaju potencijalni rizik za onečišćenje podzemnih voda kada se pročišćena otpadna voda koristi za navodnjavanje. Relativno jaka ili umjerena sorpcija ukazuje na to da spojevi imaju slabu pokretljivost u tlu [26].

2.5.1. Koeficijent raspodjele, K_d

Koeficijent raspodjele koji se označava s K_d , važan je pokazatelj sorpcije na čvrstim uzorcima. Vrijednost koeficijenta raspodjele ovisi o sadržaju organskog ugljika te se zbog toga ipak preporučuje korištenje koeficijenta raspodjele organskog ugljika (K_{oc}) kako bi se predvidjela sudbina lijekova u okolišu. Vrijednosti K_{oc} su izvedene iz koeficijenta raspodjele oktanol/voda (K_{ow}) koji opisuje lipofilna i hidrofobna svojstva [25].

K_d opisuje kolika je povezanost analita i tla i/ili sedimenta. Visoke vrijednosti koeficijenta raspodjele ukazuju na jaku povezanost, dok niske vrijednosti označavaju neznatnu povezanost. Varijabilnost podataka se smanjuje normalizacijom koeficijenta raspodjele u odnosu na sadržaj organskog ugljika. Kao što je već spomenuto, vrijednosti K_{oc} su izračunate kao funkcija organske tvari sadržaja ugljika i K_d tla prema sljedećoj jednadžbi [27]:

$$K_{oc} = K_d \times \frac{100}{\%OC} \quad (2-2)$$

K_d se definira kao omjer koncentracije spoja u fazi sorbensa (C_s) i u vodi (C_{aq}) u ravnoteži:

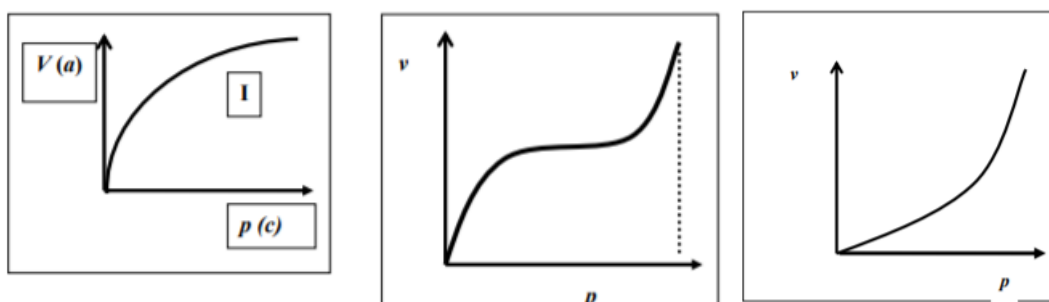
$$K_d = \frac{C_s}{C_{aq}} \quad (2-3)$$

C_{aq} se odnosi na koncentraciju slobodno otopljene molekule umjesto ukupne koncentracije u otopini tla, što može uključivati frakcije koje su sorbirane na suspendirane čestice ili otopljenu organsku tvar. Nadalje, koeficijentom raspodjele se predstavlja reverzibilna sorptivna razmjena između vodene faze i krute faze sorbensa, bilo tla ili sedimenta [28].

2.5.2. Adsorpcijske izoterme

Ravnotežni odnosi između sorbensa i sorbata opisuju se sorpcijskim izotermama. Izoterme mogu biti dobivene ispitivanjem šaržnih reakcija na konstantnim temperaturama. Za određivanje najbolje izoterme najčešće se koristi metoda linearne regresije. Također, metoda linearnih najmanjih kvadrata s linearno transformiranim izotermnim jednadžbama široko se primjenjuje za potvrdu eksperimentalnih podataka i izotermi pomoću koeficijenta određivanja, R^2 [30].

Općenito, adsorpcijska izoterma je izuzetno važna krivulja koja opisuje fenomen koji regulira zadržavanje (ili oslobađanje) ili pokretljivost tvari iz vodene porozne tvari ili vodene sredine do čvrste faze na konstantnoj temperaturi i pH. Adsorpcijska ravnoteža je omjer između adsorbirane količine s preostalom količinom u otopini. Ona se uspostavlja kada je faza koja sadrži adsorbat dovoljno dugo u kontaktu s adsorbensom, točnije kada je koncentracija adsorbata u otopini u dinamičkoj ravnoteži s početnom koncentracijom. Tijekom godina je razvijen širok raspon izotermnih modela ravnoteže kao što su Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich, Temkin, Flory – Huggins i mnoge druge [31].



Slika 8 - Prikaz osnovnih tipova adsorpcijskih izotermi [32]

2.5.2.1. Freundlichova adsorpcijska izoterma

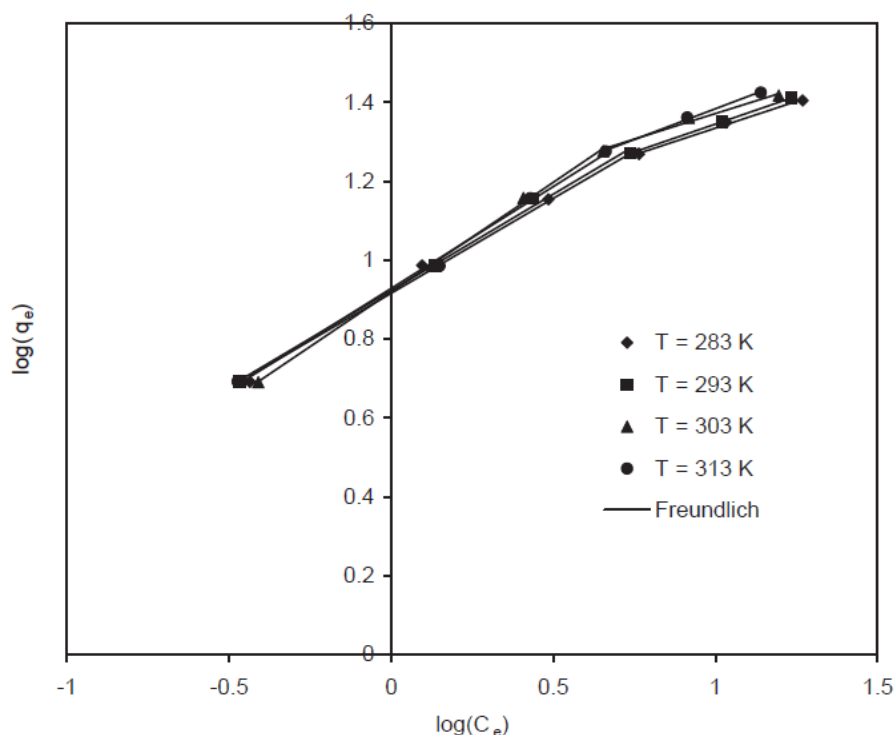
Freundlichova izoterma je najranije poznata adsorpcijska izoterma koja opisuje neidealnu i reverzibilnu adsorpciju te nije ograničena na stvaranje monosloja. Ovaj empirijski model se može primijeniti na višeslojnu adsorpciju. Trenutno, Freundlichova izoterma se široko primjenjuje u heterogenim sustavima, posebno za organske vrste ili visoko interaktivne vrste na aktivnom ugljenu. Raspon nagiba izoterme između 0 i 1 je mjera intenziteta adsorpcije ili površinske heterogenosti [31].

Jednadžba kojom se opisuje Freundlichova izoterma glasi:

$$V = \alpha \times p^{1/n} \quad \text{ili} \quad q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (2-4)$$

Freundlichova izoterma predstavlja eksponencijalnu ovisnost o tlaku pri čemu je $1/n$ intenzitet adsorpcije, konstanta koja se dosta lako može odrediti i čija vrijednost se kreće u intervalu: $1/n = (0,4 - 0,6)$, (tj. $n = 1-10$). Konstanta α govori o kapacitetu adsorpcije.

Freundlichova izoterma pripada I. tipu adsorpcijskih krivulja te se puno koristi u praksi u opisivanju adsorpcijskih fenomena [32].



Slika 9 - Grafički prikaz Freundlichove adsorpcijske izoterme [30]

2.5.2.2. Langmuirova adsorpcijska izoterma

Langmuirova adsorpcijska izoterma je izvorno razvijena kako bi se opisala adsorpcija faza plin – krutina na aktivnom ugljenu. Empirijski model ove izoterme pretpostavlja monoslojnu adsorpciju, adsorbirani sloj je jedna molekula u debljini. Adsorpcija se može jedino pojaviti na fiksnom broju određenih lokaliziranih mjesta koji su identični i ekvivalentni. Ova izoterma se odnosi na homogenu adsorpciju kod koje svaka molekula posjeduje konstantnu entalpiju i energiju aktivacije sorpcije.

Langmuirova adsorpcijska izoterma se opisuje sljedećom jednačbom:

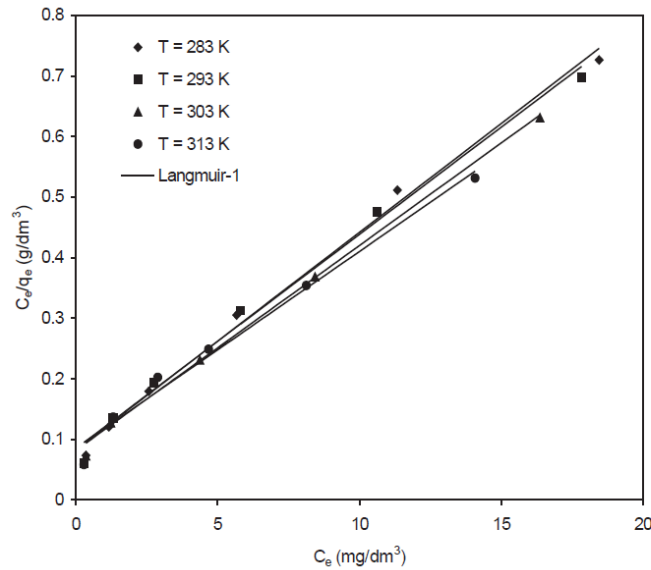
$$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e} \quad (2-5)$$

gdje je q_e ravnotežni adsorpcijski kapacitet u $\mu\text{g/g}$, a C_e je ravnotežna koncentracija u $\mu\text{g/mL}$.

Nadalje, određivanje adsorpcije kao povoljne ili ne provodi se pomoću bezdimenzijske konstante, odnosno faktora odvajanja, R_L . Njega definiraju Webber i Chakkravorti, a može se izraziti kao:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_o} \quad (2-6)$$

gdje se K_L odnosi na Langmuirovu konstantu u L/mg , a C_o predstavlja početnu koncentraciju adsorbata u mg/L . Vrijednost R_L opisuje prirodu adsorpcije koja može biti nepovoljna ($R_L > 1$), linearna ($R_L = 1$), povoljna ($0 < R_L < 1$) ili nepovratna ($R_L = 0$) [31].



Slika 10 - Grafički prikaz Langmuirove adsorpcijske izoterme [30]

2.5.2.3. Dubinin – Radushkevicheva adsorpcijska izoterma

Dubinin – Radushkevicheva izoterma je empirijski model prvotno zamišljen za adsorpciju superkritičnih para mikropora krutina slijedeći mehanizam punjenja pora. Općenito se primjenjuje kako bi se izrazio mehanizam adsorpcije s Gaussovom distribucijom energije na heterogene površine. Ovaj model odgovara za veliki raspon koncentracija, ali ima nezadovoljavajuća asimptotska svojstva te ne predviđa Henryjev zakon pri niskom tlaku. Ovaj pristup se najčešće primjenjivao kako bi se razlikovala fizikalna i kemijska adsorpcija metalnih iona.

Jednadžba koja opisuje Dubinin – Radushkevichevu adsorpcijsku izotermu je:

$$q_e = (q_m) \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad (2-7)$$

gdje je q_e ravnotežna količina adsorbata u adsorbensu u mg/g, q_m teoretski kapacitet zasićenja u mg/g, β konstanta sorpcijske energije u mol²/kJ², a ε je Polanyijev potencijal.

Parametar ε se može izraziti kao:

$$\varepsilon = RT \ln \left[1 + \frac{1}{C_e} \right] \quad (2-8)$$

gdje R , T i C_e predstavljaju plinsku konstantu (8,314 J/molK), apsolutnu temperaturu (K) i ravnotežnu koncentraciju adsorbata (mg/L).

Bitna značajka ove adsorpcijske izoterme je da je ona ovisna o temperaturi [31].

Tablica 1. Prikaz jednadžbi i linearnih oblika sorpcijskih izotermi

IZOTERME	JEDNADŽBA	LINEARNI OBLIK	GRAFIČKI PRIKAZ
Freundlich	$q_e = K_F \times C_e^{1/n}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{Q_o b C_e}{1 + b C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b Q_o} + \frac{C_e}{Q_o}$	$\frac{C_e}{q_e}$ vs. C_e
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs. $\ln C_e$
Dubinin - Radushkevich	$q_e = (q_m) \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2
Redlich – Peterson	$q_e = \frac{K_R \times C_e}{1 + a_R \times C_e^g}$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right) = g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1 \right)$ vs. $\ln(C_e)$
Flory - Huggins	$\frac{\theta}{C_o} = K_{FH} (1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log \left(\frac{\theta}{C_o} \right) = \log K_{FH} + n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log \left(\frac{\theta}{C_o} \right)$ vs. $\log(1 - \theta)$

2.5.3. Kinetika sorpcije

Kinetika sorpcije može se opisati s mehaničke točke gledišta. Cjelokupni proces sorpcije može se kontrolirati jednim ili više koraka kao što su površinska difuzija, difuzija pora, vanjska difuzija ili sorpcija na površini pora. Kada je sorbens porozan onda difuzija unutar čestica često ima glavnu ulogu. Tijekom brzog miješanja difuzijski prijenos mase može biti povezan s difuzijskim koeficijentom koji dobro opisuje eksperimentalne podatke sorpcije [26].

Brzina sorpcije opisuje se pomoću nekoliko kinetičkih modela, a to su: pseudokinetički model I. reda, pseudokinetički model II. reda te model unutarčestične difuzije.

Tablica 2. Prikaz nekoliko kinetičkih modela koji opisuju kinetiku sorpcije

MODEL	DIFERENCIJALNI OBLIK	INTEGRALNI OBLIK
Pseudokinetički model I. reda (Lagergren)	$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
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)	$\frac{dq_t}{dt} = \frac{k_{id}}{2} t^{-1/2}$	$q_t = k_{id} t^{1/2}$

2.5.3.1. Pseudokinetički model I. reda

Jednostavnu kinetičku analizu sorpcije je učinio Lagergren pomoću pseudokinetičkog modela I. reda koji glasi:

$$\frac{dq_e}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (2-9)$$

gdje su q_e i q_t količine sorbirane tvari ($\mu\text{g/g}$) na sedimentu ili čvrstoj površini u ravnotežnom stanju pri vremenu t , a k_1 je konstanta brzine pseudokinetičkog modela I. reda (min^{-1}).

Nakon integracije te uzimajući početne uvjete da je $q_t = 0$ pri $t = 0$, jednadžba pseudokinetičkog modela I. reda poprima oblik:

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2,303} \quad (2-10)$$

2.5.3.2. Pseudokinetički model II. reda

Sljedeći model kojim se opisuje kinetika sorpcije je pseudokinetički model II. reda. Taj model je najčešće korišten kinetički model, a opisuje se sljedećom jednačinom:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (2-11)$$

gdje su q_e i q_t količine sorbirane tvari ($\mu\text{g/g}$) na sedimentu ili čvrstoj površini u ravnotežnom stanju pri vremenu t , a k_2 je konstanta brzine pseudokinetičkog modela II. reda ($\mu\text{g/gmin}$). Pseudokinetički model II. reda pretpostavlja da je kapacitet sorpcije izravno proporcionalan broju aktivnih mjesta na sorbensu.

Početne brzine sorpcije, h (mg/gmin) mogu se izračunati iz pseudokinetičkog modela II. reda pomoću sljedeće jednačine:

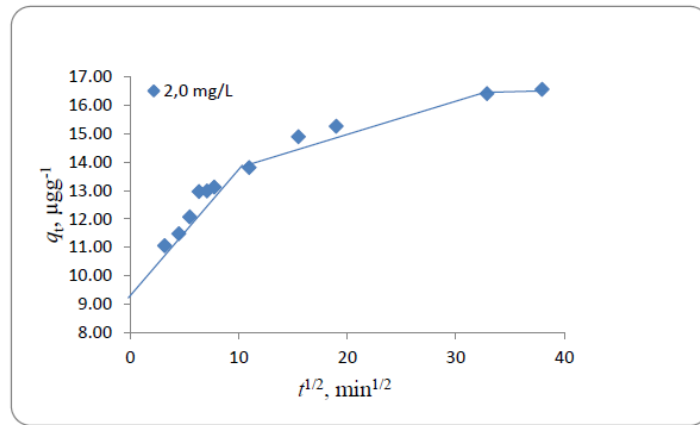
$$h = k_2 q_e^2 \quad (2-12)$$

2.5.3.3. Model unutarčestične difuzije

Posljednji model koji opisuje kinetiku sorpcije je model unutarčestične difuzije, a njega su definirali Weber i Morris sljedećom jednačinom:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} \quad (2-13)$$

gdje je q_t količina tvari sorbirana u vremenu t ($\mu\text{g/g}$), a k_{id} je konstanta brzine unutarčestične difuzije ($\mu\text{gg}^{-1}\text{min}^{-1/2}$). Veza između q_t i $t^{1/2}$ se može vidjeti na sljedećem grafičkom prikazu:



Slika 11 - Grafički prikaz ovisnosti količine sorbirane tvari o vremenu [26]

Iz navedenog grafičkog prikaza vidi se da je kod procesa sorpcije prisutna multilinearost što znači da se model sastoji od tri linearna dijela, a to su [26]:

- početni granični sloj difuzije ili vanjska površina adsorpcije
- postepena unutarčestična difuzija ili difuzija pora gdje je unutarčestična difuzija kontrolirana brzinom
- ravnotežni dio koji pokazuje zasićenost površine sorbensa

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

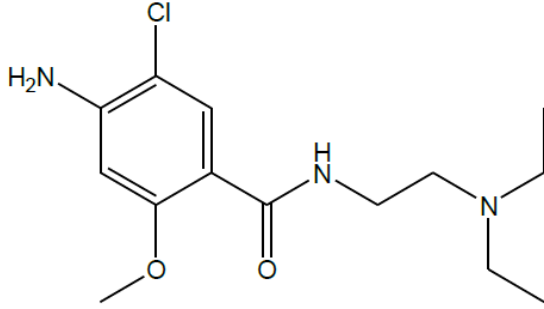
Kemikalija koja se koristila tijekom izvođenja ovog eksperimenta je:

- kalcijev klorid, CaCl_2 ; proizvođač: POCH, Poljska, stupanj čistoće *p.a.*
- kloridna kiselina, HCl ; proizvođač: Biovit d.o.o., Varaždin, Hrvatska, stupanj čistoće *p.a.*
- natrijev hidroksid, NaOH ; proizvođač: Gram-m,ol d.o.o., Zagreb, Hrvatska, stupanj čistoće *p.a.*

3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar – metoklopramid

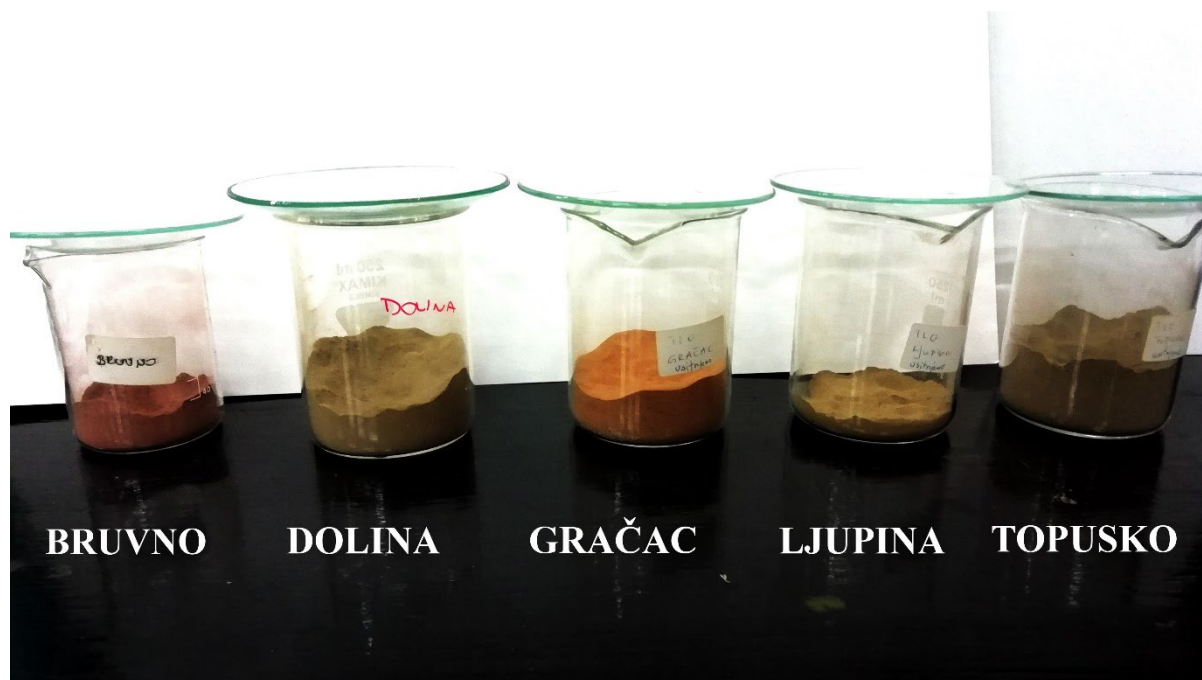
U tablici 3 su prikazana fizikalno – kemijske karakteristike farmaceutski aktivne tvari, metoklopramida.

Tablica 3. Fizikalno – kemijska svojstva metoklopramida [33]

Klasa farmaceutika	antiemetik, sulfonamid
Naziv po IUPAC-u	4-amino-5-kloro-N-[2-(dietilamino)etil]-2-metoksibenzamid
Empirijska formula	C ₁₄ H ₂₂ ClN ₃ O ₂
Molarna masa, [g/mol]	299,80
Molekulska struktura [13]	
Točka tališta, [°C]	147,25
Topljivost, [mg/L]	200
pK_a	9,27 pri 25 °C
CAS broj	364-62-5
log K_{ow} [34]	2,62
Tlak pare, [mmHg] [34]	4,6x10 ⁻⁹ pri 25 °C

3.1.3. Tlo

Tijekom provedbe ovog eksperimenta koristilo se 5 različitih uzoraka tla, a svi od njih su uzeti s područja Republike Hrvatske. Uzorci koji su korišteni nalaze se na sljedećim područjima: u Zadarskoj županiji mjesta Gračac i Bruvno, mjesta Ljupina i Dolina u Brodsko – posavskoj županiji te u Sisačko – moslavačkoj županiji mjesto Topusko.



Slika 12 - Korišteni uzorci tla

3.1.3.1. Fizikalno – kemijska svojstva tla

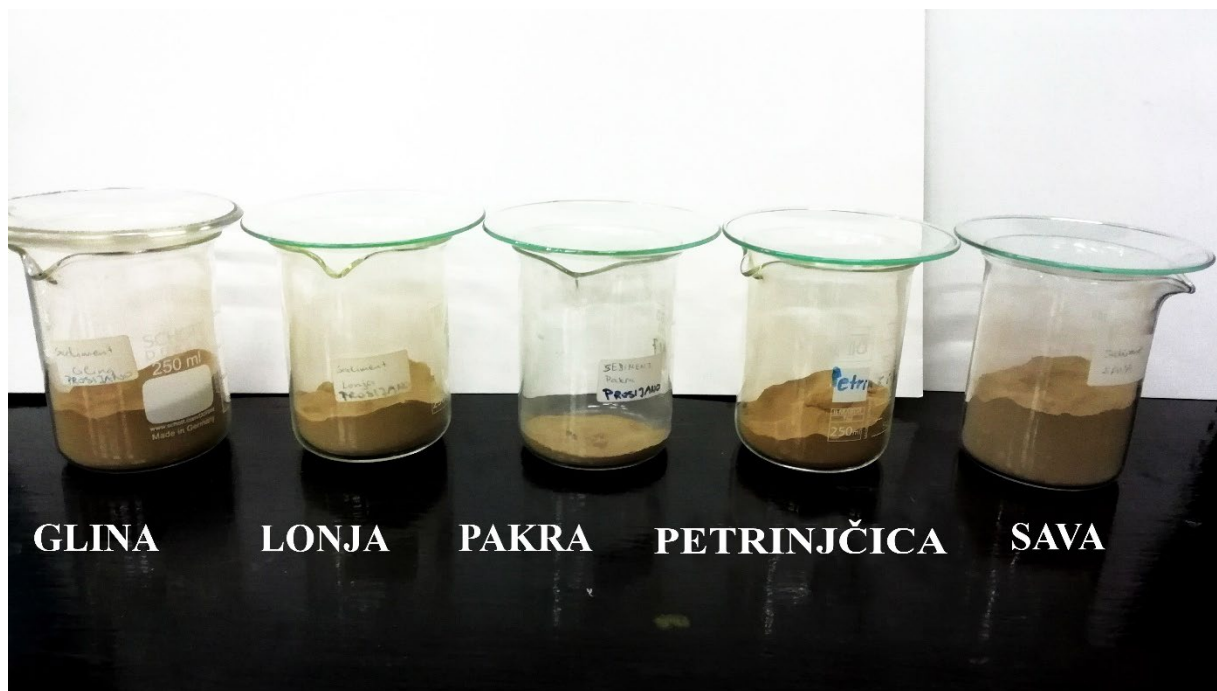
Tlo je vrlo kompleksan uzorak koji ima niz karakterističnih svojstava kao što su unutarnja i vanjska morfologija, fizikalne, kemijske i biološke značajke. Kako bi se sorpcija metoklopramida mogla dovoljno dobro opisati i objasniti, potrebno je poznavati karakteristična svojstva gore navedenih uzoraka tla. U sljedećoj tablici 4 prikazani su rezultati karakterizacije ispitivanih uzoraka tla.

Tablica 4. Fizikalno – kemijska svojstva ispitivanih tla [35, 36]

	Bruvno	Dolina	Gračac	Ljupina	Topusko
w(KP), %	45,20	42,00	56,65	40,40	29,90
w(G), %	0,10	0,05	0,05	0,05	0,05
w(P), %	0,15	0,30	0,10	0,25	0,25
w(SP),%	54,55	57,65	43,20	59,30	70,50
pH (u 0,01 M CaCl ₂)	7,09	6,37	7,25	5,75	6,58
Provodnost, μ S/cm	115,30	149,80	44,60	111,90	196,00
TDS, mg/L	73,79	95,87	28,54	71,62	125,44
w(humus), %	3,48	3,95	1,52	3,08	5,06
w(CaCO ₃), g/kg	94,00	4,38	797,14	0,63	35,02
Zn, μ g/10 g	8,45	24,08	6,64	29,50	275,44
Cu, μ g/10 g	16,00	84,00	12,46	52,53	91,23
Fe, μ g/10 g	202,08	830,45	245,60	1439,13	1674,25
Mn, μ g/10 g	95,35	351,60	225,68	379,65	1067,00

3.1.4. Sedimenti

Kao i kod uzoraka tla, isto tako je korišteno i 5 uzoraka sedimenata. Također, i ti uzorci su uzeti s područja Republike Hrvatske, a to su: u Brodsko – posavskoj županiji rijeka Sava, rijeka Lonja i rijeka Petrinjčica u Petrinji, u Sisačko - moslavačkoj županiji rijeka Glina te rijeka Pakra u Požeško – slavonskoj županiji.



Slika 13 - Korišteni uzorci sedimenata

3.1.4.1. Fizikalno – kemijska svojstva sedimenata

Sediment je, kao i tlo, vrlo kompleksan uzorak koji se odlikuje nizom svojih karakterističnih svojstava poput mehaničke građe, morfologije, fizikalno, kemijskih i bioloških značajki. Nužno je bilo provesti karakterizaciju korištenih sedimenata iz razloga što ti podaci, kao što je već rečeno kod tla, mnogo doprinose tumačenju dobivenih rezultata kod sorpcije metoklopramida. Rezultati provedene karakterizacije ispitivanih uzoraka sedimenata su prikazani u tablici 5.

Tablica 5. Fizikalno – kemijska svojstva ispitivanih sedimenata[35, 37]

	Glina	Lonja	Pakra	Petrinjčica	Sava
w(KP), %	11,10	14,50	60,35	15,80	17,05
w(G), %	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
w(P), %	0,25	0,25	0,10	0,20	0,25
w(SP), %	88,60	85,20	39,50	83,95	82,65
pH (u 0,01 M CaCl ₂)	6,97	7,19	7,22	7,15	6,98
Provodnost, μ s/cm	115,50	127,40	141,50	117,20	247,00
TDS, mg/L	73,92	81,54	90,56	75,00	158,08
w(humus), %	3,00	1,35	1,09	2,51	3,62
w(CaCO ₃), g/kg	4,38	86,27	37,51	30,01	338,99
Zn, μ g/10 g	57,58	48,65	53,30	22,12	153,68
Cu, μ g/10 g	55,44	50,69	47,26	58,95	80,85
Fe, μ g/10 g	1160,58	1429,25	1343,00	1067,93	2898,00
Mn, μ g/10 g	603,93	266,85	443,48	524,63	439,05

3.2. Instrumenti

3.2.1. Digitalna tehnička vaga

Preciznost tehničkih vaga se kreće od 0,001 g do 0,1 g, a za razliku od analitičkih vaga, mogu vagati predmete težine i do nekoliko kilograma. Digitalne tehničke vage na svojoj gornjoj strani obično imaju platformu na koju se stavlja predmet koji se važe. Računalo iz struje kroz zavojnicu potrebne da se kompenzira pomak platforme izračuna težinu predmeta i rezultat prikaže na ekranu. Masa prazne posude može biti spremljena u memoriju računala i automatski oduzeta od mase posude s vaganom tvari. Digitalna tehnička vaga koja je korištena u ovom eksperimentu je Scaltec SP0 51. Maksimalan kapacitet te vage je 310 g, a mogućnost očitavanja 0,01 g.



Slika 14 - Digitalna tehnička vaga Scaltec SP0 51

3.2.2. Analitička vaga

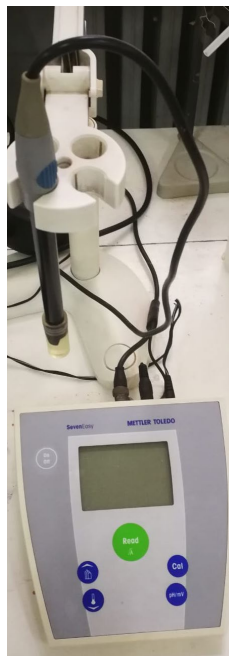
Analitičke vage su u principu iste konstrukcije kao i digitalne tehničke vage koje se razlikuju jedino u materijalima i preciznosti izrade. Analitičke vage imaju veću preciznost od digitalnih tehničkih vaga. Analitička vaga je osjetljiv i veoma skup instrument, odnosno to je instrument za precizno određivanje mase tvari. Točnost rezultata analize ovisi o ispravnosti analitičke vage kao i o njevoj preciznosti. Analitičke vage smještaju se u staklene ormariće koji ih štite od prašine i zračnih struja koje bi mogle poremetiti položaj ravnoteže. Stalak vage pričvršćen je na debelu staklenu ili kamenu ploču kako bi se smanjile vibracije, dok se horizontalnost vage provjerava ugrađenom okruglom labelom. Najrašireniji tip analitičke vage jest vaga nosivosti 100 g i osjetljivosti 0,1 mg. Korištena analitička vaga je Mettler Toledo XA105DU čija je mogućnost očitavanja 0,01 mg, a nosivost je 120 g.



Slika 15 - Analitička vaga Mettler Toledo XA105DU

3.2.3. pH – metar

pH – metar je naprava za potenciometrijsko određivanje pH – vrijednosti. U osnovi pH – metar je voltmetar koji prikazuje pH jedinice umjesto volti. Klasičan pH – metar sastoji se od specijalne sonde za mjerenje (staklene elektrode) spojene na elektronski metar koji mjeri i prikazuje izmjerenu pH vrijednost. Sonda pH – metra mjeri pH vrijednost kao aktivnost vodikovih iona koji okružuju njezin okrugli završetak. Sonda proizvodi malu voltažu što se mjeri i pokazuje kao pH vrijednost pomoću pH – metra. Za provedbu ovog eksperimenta koristio se pH – metar Mettler Toledo.



Slika 16 - pH - metar Mettler Toledo

3.2.4. Mućkalica

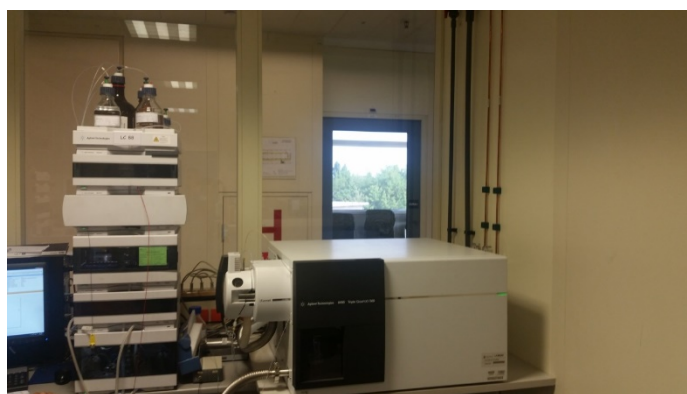
Za mućkanje uzoraka korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080. Mućkalica posjeduje alarm te se može namjestiti željeno vrijeme mućkanja. Također, ona ima mogućnost podešavanja temperature u intervalu od 5 – 80 °C i brzine 25 – 500 okretaja/min.



Slika 17 - Mučkalica New Brunswick Scientific

3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Analiza ekstrakata nakon mućkanja provedena je na UHPLC Agilent Series 1290 uređaju koji sadrži vakuumski degazer, automatski dodavač uzorka, termostat i binarnu pumpu. Korištena je BEH C18 kolona dimenzija 100 x 2,1 mm čiji je promjer čestica unutar kolone 1.7 μm . UHPLC uređaj spojen je na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS kojim su detektirani analiti. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu.



Slika 18 - UHPLC Agilent Series 1290 sa spektrometrom masa

3.3. Opis rada

3.3.1. Priprema standardnih otopina metoklopramida

Pripremljene su standardne otopine metoklopramida koncentracija: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 i 2,0 mg/L otapanjem određene odvagane mase metoklopramida u 0,1; 0,01 i/ili 0,001 M otopini kalcijeva klorida, CaCl₂. Početna pH vrijednost tako pripremljenih standardnih otopina je 7,0.

3.3.2. Priprema uzoraka i određivanje sorpcije mućkanjem

Nakon što su pripremljene standardne otopine metoklopramida, slijedi vaganje uzoraka tla i sedimenta. Uzorci tla i sedimenta su prije vaganja na tehničkoj vagi usitnjeni, prosijani te sterilizirani, a svaki eksperiment napravljen je u seriji od tri ponavljanja radi dobivanja što točnijih rezultata. Na izvaganu masu od 1,0 g tla/sedimenta dodaje se po 10 mL jedne od 6 standardnih otopina metoklopramida različitih koncentracija: 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 i 2,0 mg/L. Različite koncentracije standardnih otopina su dobivene međurazrijeđenjem s 0,1 M otopinom CaCl₂. Poslije dodavanja CaCl₂ uzorci se stavljaju na mućkanje određeno vrijeme (10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1h, 2h, 4h, 6h, 18h te 24h) pri sobnoj temperaturi od 25 °C kako bi se moglo odrediti vrijeme koje je potrebno za postizanje maksimalne sorpcije te kako bi sve ostale eksperimente provodili pri tom vremenu mućkanja. Kada se završi mućkanje, pomoću šprice i preko malog membranskog filtra bistri dio uzorka se odijeli, profiltrira te prebaci u vijale. Sljedeći korak je snimanje uzoraka na UHPLC uređaju. Također zbog utjecaja matice sedimenta potrebno je na isti način pripremiti slijepi uzorak u kojem se nalazi samo uzorak sedimenta ili tla s otopinom 0,1 M CaCl₂.

Opisani eksperiment potrebno je ponoviti i za otopine 0,01 M i 0,001 M CaCl₂, te za otopine pH vrijednosti 5,0 i 9,0 u otopini 0,01 M CaCl₂.

3.3.3. Opis rada tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Kada se završi sorpcija metoklopramida na uzorke tla i sedimenta slijedi analiza bistrog dijela otopine na UHPLC kromatografu. Osim što se uzorci snimaju, snimanju se i standardne otopine metoklopramida koncentracija 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 i 2,0 mg/L. UHPLC uređaj spojen je na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS kojim su detektirani analiti. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u pozitivnom modu. Pokretna faza sastojala se od 0,1 % mravlja kiselina u H₂O (A) i 0,1 % mravlja kiselina u acetonitrilu (B) uz gradijentno eluiranje. Gradijent pokretne faze prikazan je u tablici 6.

Tablica 6. Gradijent pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

Vrijeme, min	Volumen otapala A, %
0,00	80
1,00	20
1,01	80
2,00	80

Prije početka same analize, kromatografska kolona je kondicionirana. Nakon stabilizacije tlaka u koloni analiza je mogla početi. U kolonu je injektirano 1 µL uzorka. Protok je tijekom analize iznosio 0,5 mL/min. Budući da se radi o gradijentu pokretne faze, prije svakog injektiranja uzoraka potrebno je kolonu prethodno uravnotežiti. Za to je potrebno 1 minutu. Uvjeti izvora iona spektrometra masa prilikom analize prikazani su u tablici 7.

Tablica 7. Uvjeti izvora iona spektrometra masa

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

Nakon što je provedena analiza slijedi snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja, a ono se provodi uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Metoklopramid je identificiran na temelju spektara masa i vremena zadržavanja iako m/z omjer molekuskog iona vrlo često može biti dovoljan za identifikaciju prisutnog analita (tablica 8). Kvantitativna analiza provodila se integriranjem kromatograma, odnosno očitavanjem površine ispod odgovarajuće kromatografske krivulje metoklopramida. Nakon očitavanja površina ispod krivulja uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otapina i uzoraka nakon sorpcije.

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

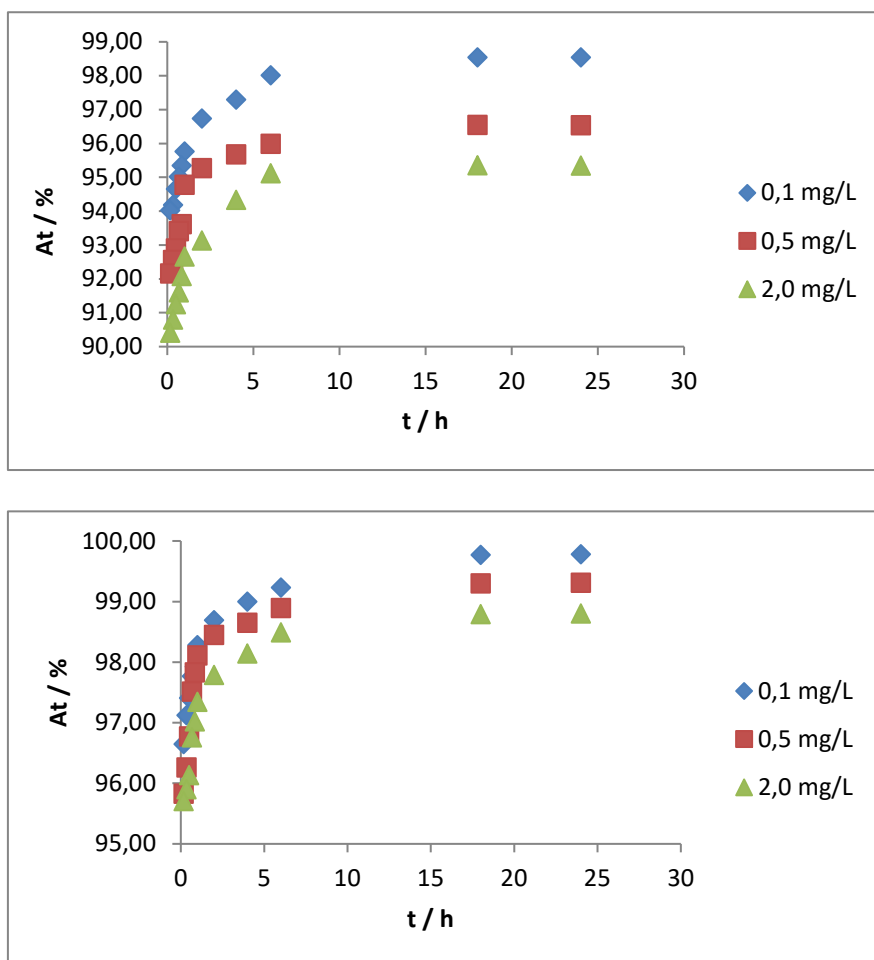
Farmaceutik	Vrijeme zadržavanja, min	Prekursor ion (m/z)	Rezultirajući ion (m/z)	Fragmentor, V	Energija sudara, eV
metoklopramid	0,9	300	184	380	30

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Određivanje početnih parametara za sorpciju metoklopramida

Kako bi se ispitala sorpcija metoklopramida, prikupljeno je 5 uzoraka tla i 5 uzoraka sedimenta s različitih područja Republike Hrvatske. Kod proučavanja sorpcije bilo kojeg farmaceutika, ključno je odabrati odgovarajući omjer sediment/otopina i tlo/otopina. Isto tako se radi i kod ovog eksperimenta, odabire se odgovarajući omjer sediment/otopina metoklopramida i tlo/otopina metoklopramida koji ovisi o koeficijentu sorpcije ispitivanog farmaceutika, K_d kao i o relativnom stupnju željene sorpcije. U ovom eksperimentu koeficijent raspodjele opisuje omjer između metoklopramida, sorbiranog na sediment/tlo u odnosu na njegovu ravnotežnu koncentraciju. Ako on nije poznat onda je važno procijeniti ga, odnosno, kao što je već spomenuto, odrediti odgovarajući omjer sediment ili tlo/otopina za sorpciju. Najčešće se preferira da je stupanj sorpcije između 20 i 50 % iz razloga što je u tom intervalu koncentracija dovoljno velika da bi se mogla mjeriti u vodenoj fazi. Kako za metoklopramid nema literaturno dostupnog podatka za K_d , procijenjeni omjer koji se pokazao kao dovoljno dobar za ovaj eksperiment je bio 1:10. Nadalje, od velike važnosti je i raspon koncentracija metoklopramida u otopini zbog granice kvantifikacije analitičke metode kojom provodimo mjerenje. Uzorci se snimaju na UHPLC uređaju koji može detektirati jako male koncentracije u slučaju da je sorpcija metoklopramida na ispitivane uzorke jako velika, a preostala količina ispitivanog farmaceutika u otopini jako mala.

Prije nego se krene s izvedbom samog eksperimenta, potrebno je odrediti vrijeme mućkanja uzorka sorbensa s otopinom ispitivanog farmaceutika kako bi se postigla maksimalna sorpcija metoklopramida. Mućkanja po jednog uzorka tla i sedimenta se provode 10, 20, 30, 40, 50 minute te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata s otopinama metoklopramida različitih koncentracija 0,1; 0,5 i 2,0 mg/L. Rezultati su prikazani na slici 19.



Slika 19 - Sorpcija otopine metoklopramida koncentracija 0,1; 0,5 i 2 mg/L u ovisnosti o vremenu za uzorak sedimenta Parka (gore) i uzorak tla Ljupina (dolje)

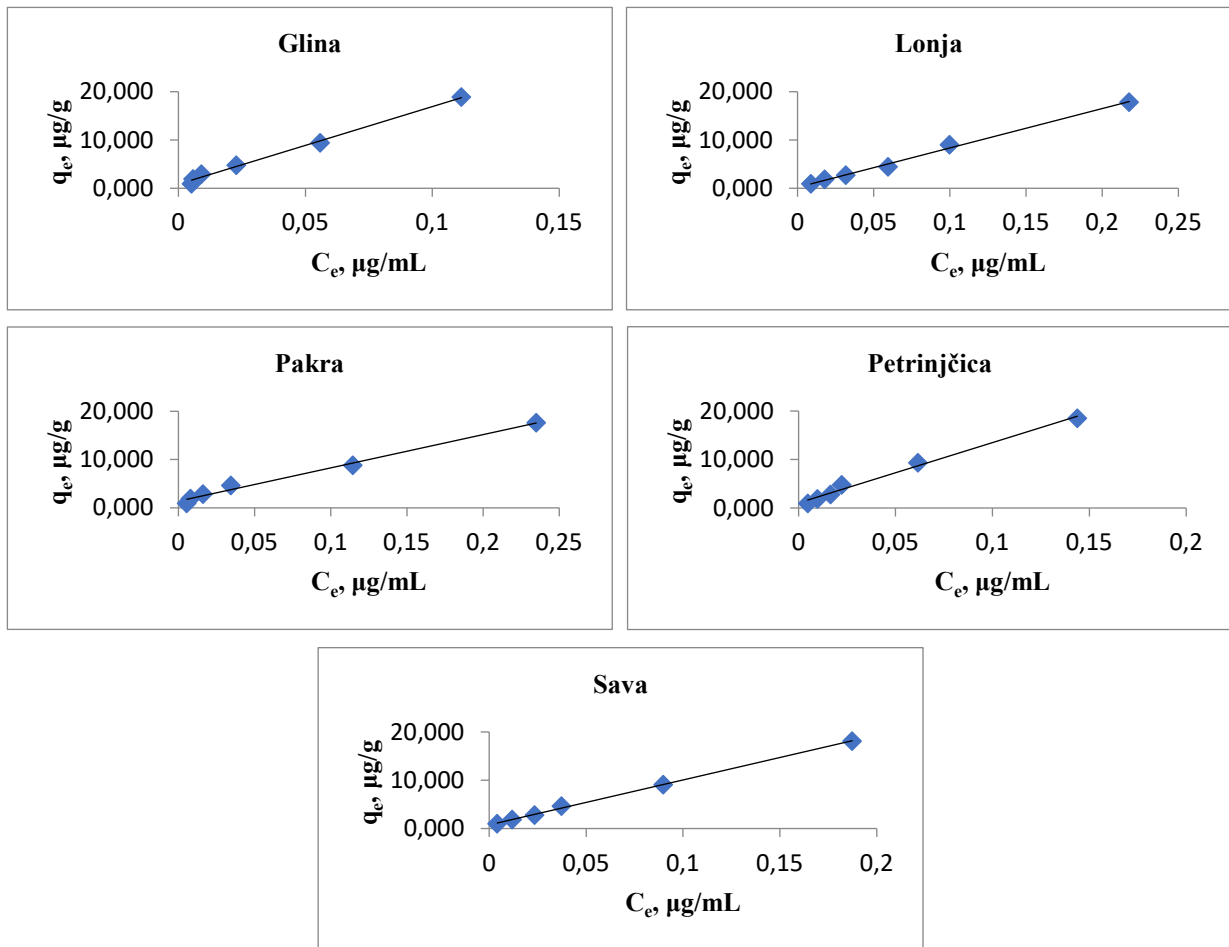
Na slici 19 prikazana je sorpcija otopine metoklopramida spomenutih koncentracija u ovisnosti o vremenu za dane uzorke tla i sedimenta. Na toj slici može se vidjeti da porastom vremena raste adsorpcijska djelotvornost, ali se ona smanjuje porastom koncentracija ispitivanog farmaceutika. Nadalje, vidi se da su promjene sorpcije izraženije što su koncentracije otopine metoklopramida veće. Također, iz navedene slike se može uočiti da nakon 5 sati mućkanja nema značajne promjene u količini metoklopramida na uzorcima tla Ljupina i sedimenta Pakra. Naposljetku iako se može zaključiti da je 18 sati optimalno vrijeme za postizanje maksimuma koje je neovisno o koncentraciji, 24 sata je izabrano vrijeme za provedbu svih ostalih eksperimenata s ciljem pojednostavljenja eksperimenata.

4.2. Sorpcijske izoterme

Sorpcijske izoterme opisuju proces sorpcije, a eksperimentalni podaci sorpcije metoklopramida opisani su pomoću linearnog modela izotermi, Freundlichovog te Dubinin – Raduschkevichevog modela izotermi. Parametri koji su određeni iz navedenih izotermi su uspoređeni s fizikalno – kemijskim karakteristikama ispitivanih uzoraka tla odnosno sedimentata. Također se ispitivao utjecaj ionske jakosti i promjene pH otopine metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta.

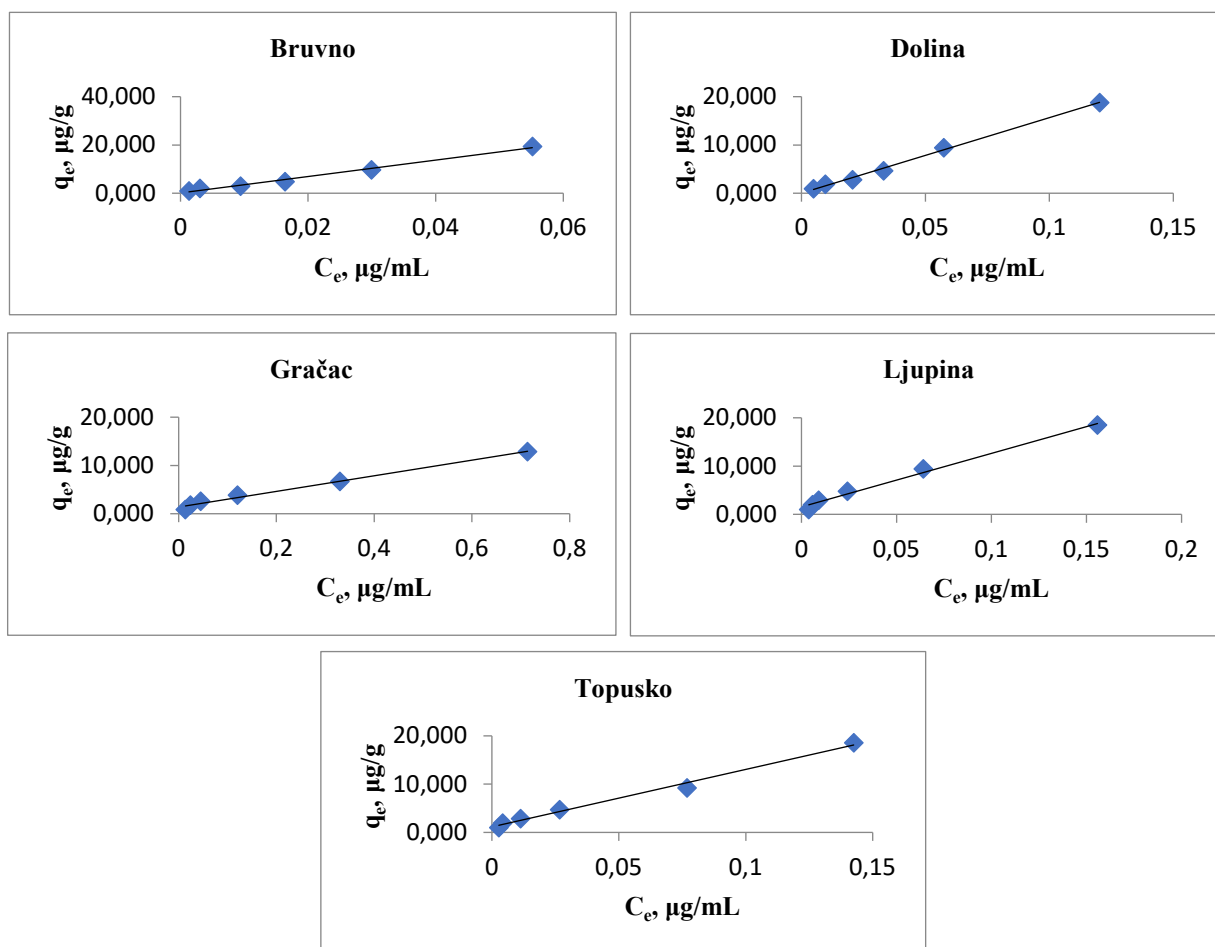
Utjecaj ionske jakosti otopine metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta

Tijekom provedbe ovog eksperimenta, da bi se opisao utjecaj ionske jakosti otopine metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta, koristila se deionizirana voda i različite koncentracije otopine CaCl_2 (0,001; 0,01 i 0,1 M).

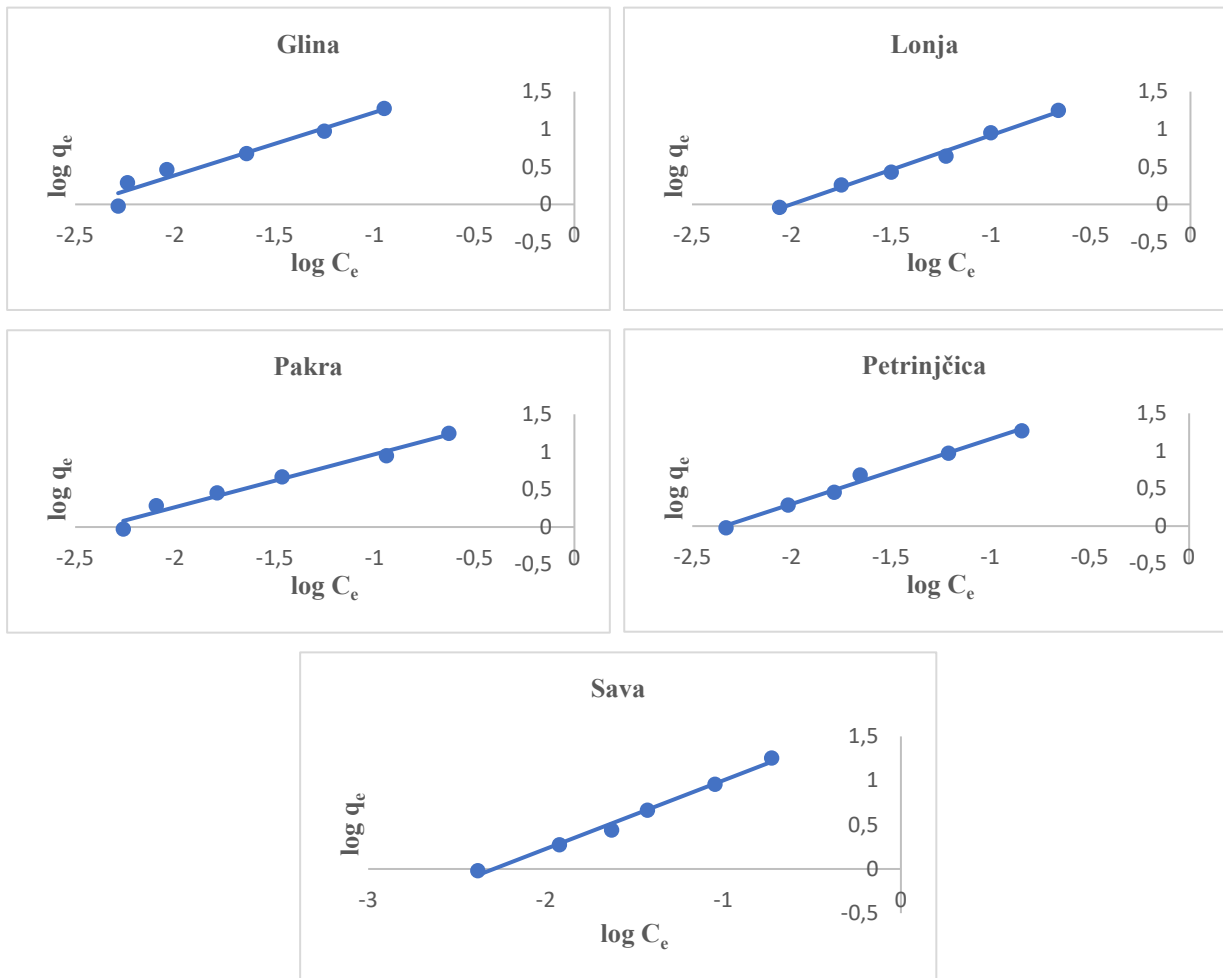


Slika 20 - Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma metoklopramida za ispitivane sedimente u otopini 0,01 M CaCl₂

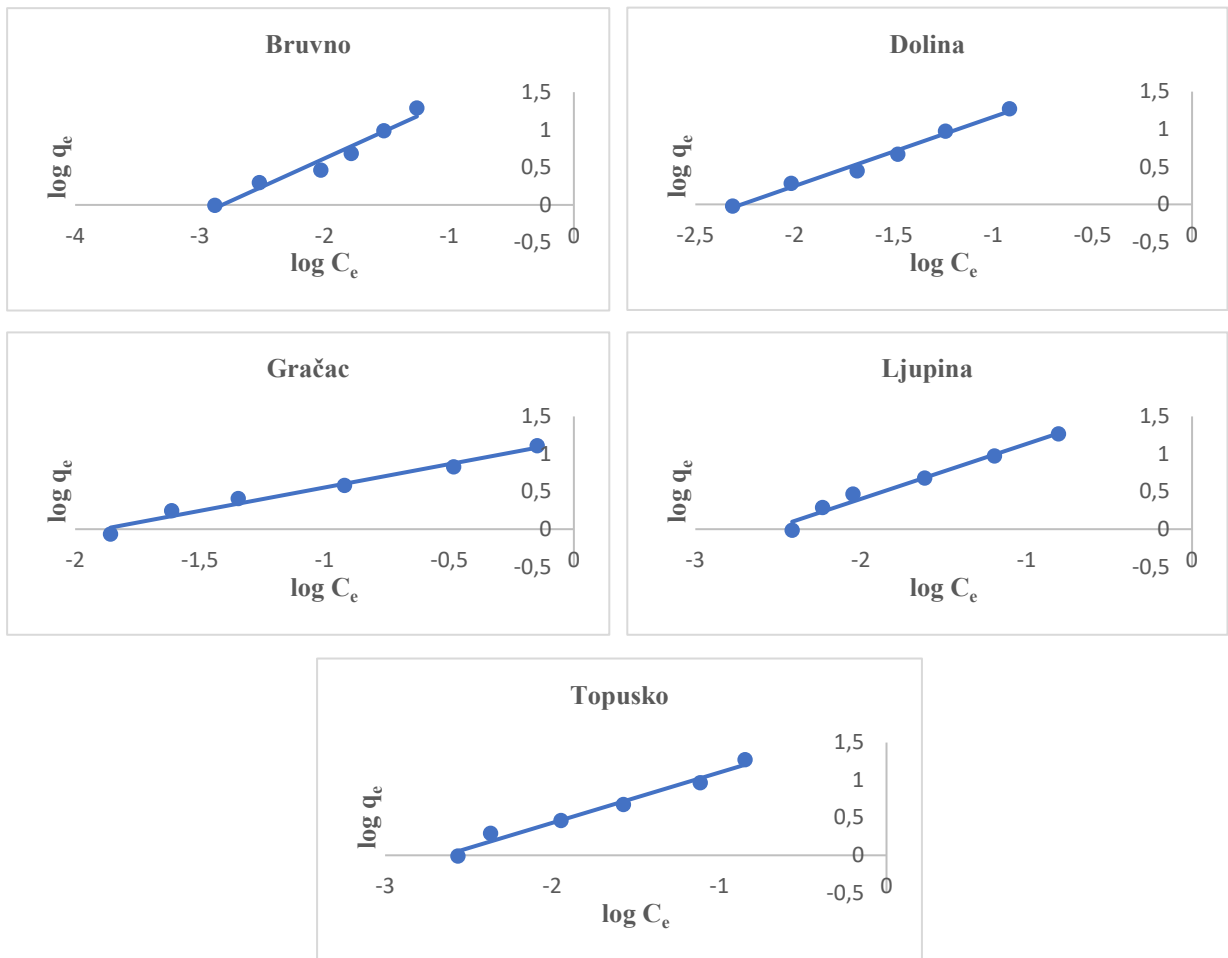
Na slici 20 i 21 su prikazane linearne sorpcijske izoterme metoklopramida za ispitivana tla i sedimente pri 0,01 M CaCl₂. Također, na slikama 22 i 23 prikazane su Freundlichove, a na slikama 24 i 25 Dubinin – Radushkevicheve sorpcijske izoterme metoklopramida za ispitivana tla i sedimente. U sljedećim tablicama, Tablica 9 i 10, prikazani su parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izotermi za ispitivana tla i sedimente u otopini 0,01 M CaCl₂. Za ostale otopine, 0,1 M i 0,001 M CaCl₂, parametri spomenutih izotermi se nalaze u priložima.



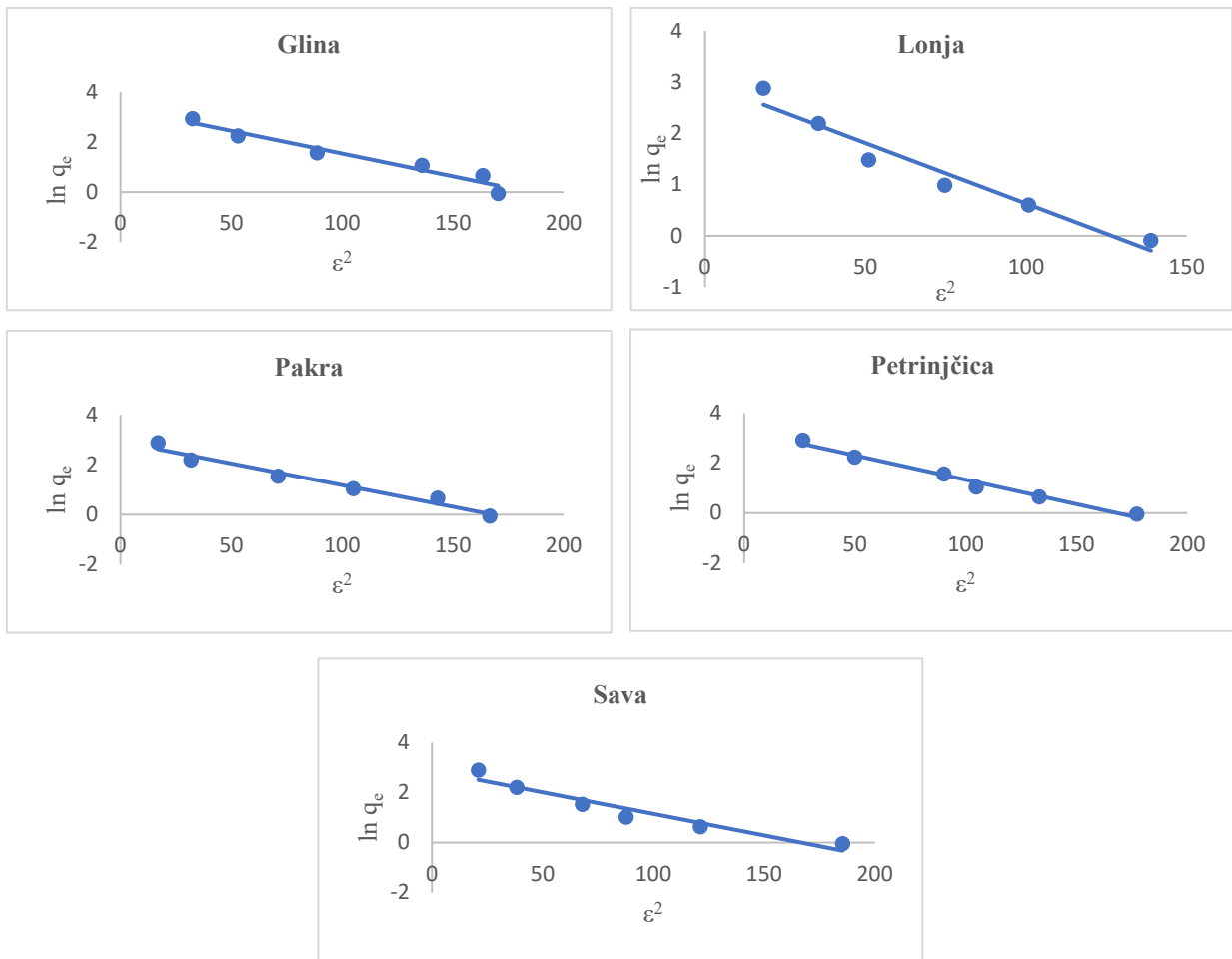
Slika 21 - Prikaz linearnih sorpcijskih izotermi metoklopramida za ispitivana tla u otopini 0,01M CaCl₂



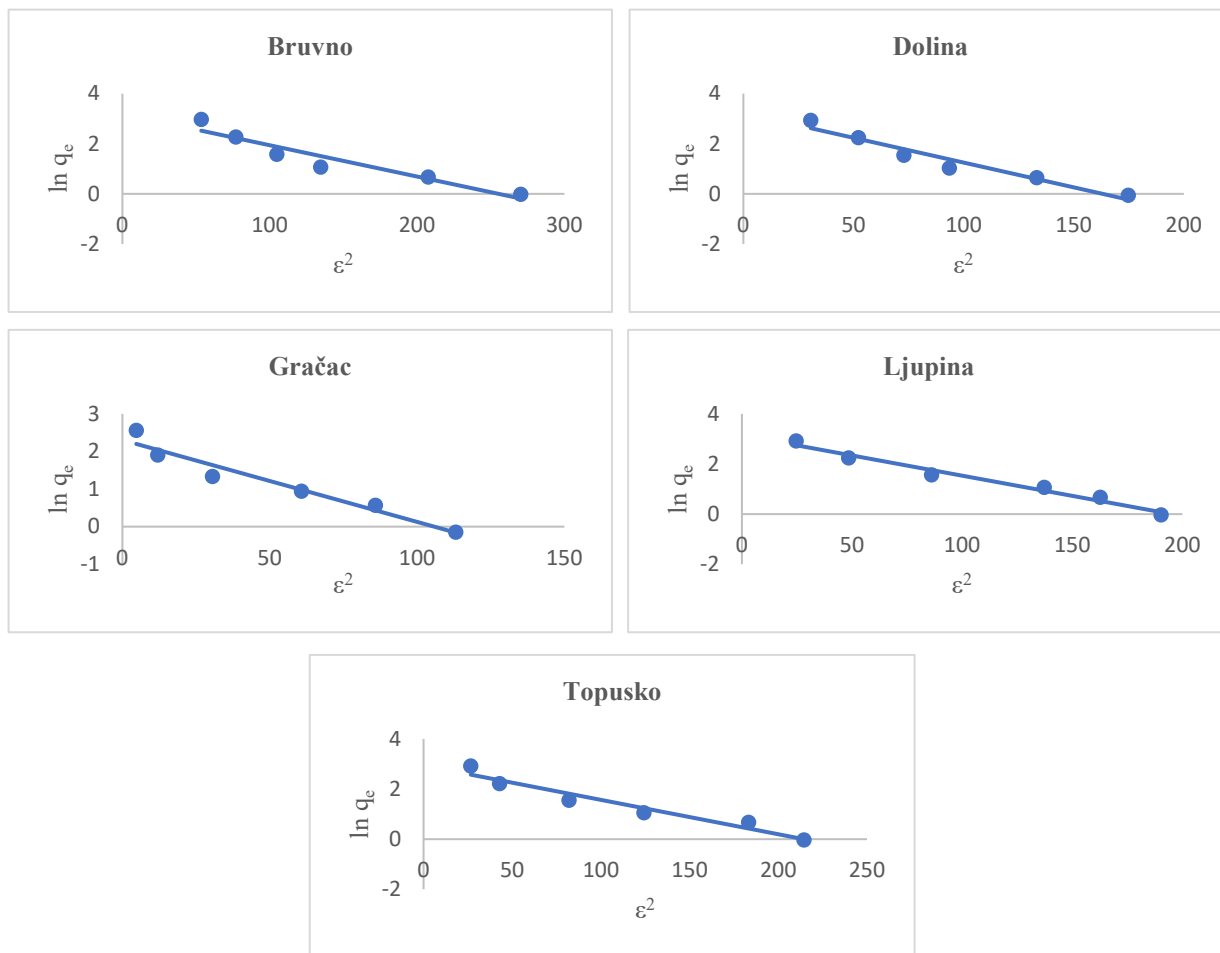
Slika 22 - Prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma metoklopramida za ispitivane sedimente u otopini 0,01M CaCl₂



Slika 23 - Prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma metoklopramida za ispitivana tla u otopini 0,01 M CaCl₂



Slika 24 - Prikaz Dubinin - Radushkevichevih izoterma za ispitivane uzorke sedimenta u otopini 0,01 M CaCl₂



Slika 25 - Prikaz Dubinin - Radushkevichevih modeli izoterme za ispitivane uzorke tla u otopini 0,01 M CaCl_2

Tablica 9. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane sedimente u otopini 0,01 M CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ - RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Glina	160,68	0,995	1,1936	115,664	0,9518	0,0182	28,717	5,2414	0,9499
Lonja	81,583	0,9955	1,0890	68,945	0,9923	0,0236	19,929	4,6029	0,9498
Pakra	68,895	0,9911	1,4196	47,054	0,9765	0,0174	18,512	5,3606	0,9691
Petrinjčica	124,29	0,9902	0,000116	105,536	0,9911	0,0196	26,816	5,0508	0,9851
Sava	93,027	0,9989	1,2903	59,855	0,9906	0,0172	17,649	5,3916	0,9302

Tablica 10. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivana tla u otopini 0,01 M CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ-RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	340,01	0,99	1,3271	133,5673	0,9585	0,0125	24,2811	6,3246	0,9103
Dolina	156,38	0,9963	1,0874	121,3389	0,9857	0,0198	25,1838	5,0252	0,9463
Gračac	16,177	0,9902	1,6090	14,9968	0,9763	0,0218	10,0102	4,7891	0,9449
Ljupina	110,84	0,9901	1,3669	73,4176	0,9755	0,0161	23,2499	5,5728	0,9766
Topusko	118,99	0,9909	1,4921	59,1425	0,9764	0,0137	18,9253	6,0412	0,9479

Iz izračunatih parametara za linearnu, Freundlichovu te Dubinin – Radushkevichevu sorpcijsku izotermu, može se zaključiti da svaka sorpcijska izoterma opisuje proces sorpcije metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta na drugačiji način. Na tu razliku u opisivanju procesa sorpcije metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta nam ukazuju različite vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 . Na temelju dobivenih parametara, vidi se da su sva tri modela izoterma podjednako dobro opisuju proces sorpcije metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta, ali su najveće vrijednosti regresijskog koeficijenta dobivene kod linearnog modela izoterme.

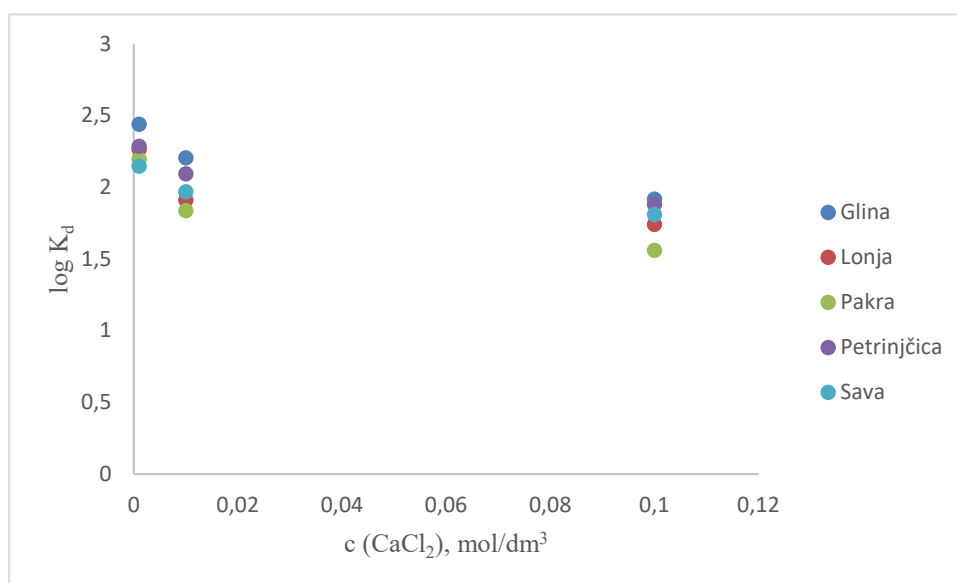
Linearna sorpcijska izoterma je najjednostavniji model koji opisuje količinu otopljene tvari, odnosno metoklopramida u otopini i na površini sorbensa (tla/sedimenta) kako bi se procijenilo sorpcijsko ponašanje. Vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 kod linearnog modela su sve preko 0,99 što nam govori da je izražena linearna povezanost podataka. Kod linearnog modela izoterma su se računale i vrijednosti koeficijenta sorpcije, K_d koji ovisi o udjelu humusa kao i o pH vrijednosti. Najveću vrijednost koeficijenta sorpcije kod sedimenata ima Petrinjčica koji iznosi 124,29 mL/g, a najmanju sediment Pakra čija je vrijednost 68,895 mL/g. Uzorak tla, Bruvno, ima najveći koeficijent sorpcije čija je vrijednost 340,01 mL/g, a najmanju vrijednost ima uzorak Gračac koji iznosi 16,177 mL/g. Iz slika 26 i 27 vidi se da se vrijednosti koeficijenta sorpcije smanjuju porastom koncentracije kalcijeva klorida, CaCl_2 .

Freundlichova izoterma se najčešće koristi za adsorpciju na heterogenim površinama uz jedinstvenu raspodjelu energije, ali i za višeslojne sorpcije s neujednačenom raspodjelom topline i afiniteta sorpcije preko heterogene površine. Ona se temelji na pretpostavci da je površina adsorbensa heterogena i da se adsorpcija pojavljuje na mjestima gdje postoji razlika u adsorpcijskoj energiji. Adsorpcijsko ponašanje metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta se opisuje pomoću parametara n i K_F . Vrijednost K_F predstavlja stupanj zadržavanja metoklopramida na adsorbensu te ukazuje na relativni adsorpcijski kapacitet adsorbensa. Iz tablice 9 i 10 vidi se da su vrijednosti kapaciteta adsorpcije za uzorke tla i sedimenta visoke uz iznimku uzorka Gračac čija vrijednost K_F iznosi 14,9968 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$. Visoke vrijednosti K_F znači da je sorpcija metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta jaka. Vrijednosti kapaciteta adsorpcije za ispitivane uzorke tla se kreću između 14,9968 - 133,5673 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$, a za ispitivane uzorke sedimenta između 47,054 - 115,664 $(\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$. Parametar n govori o intenzitetu sorpcije čija vrijednost mora biti iznad 1 kako bi proces sorpcije bio zadovoljavajući. Za ispitivane uzorke sedimenta, vrijednosti parametra n su sve veće od 1 uz iznimku uzorka Petrinjčica čija je vrijednost

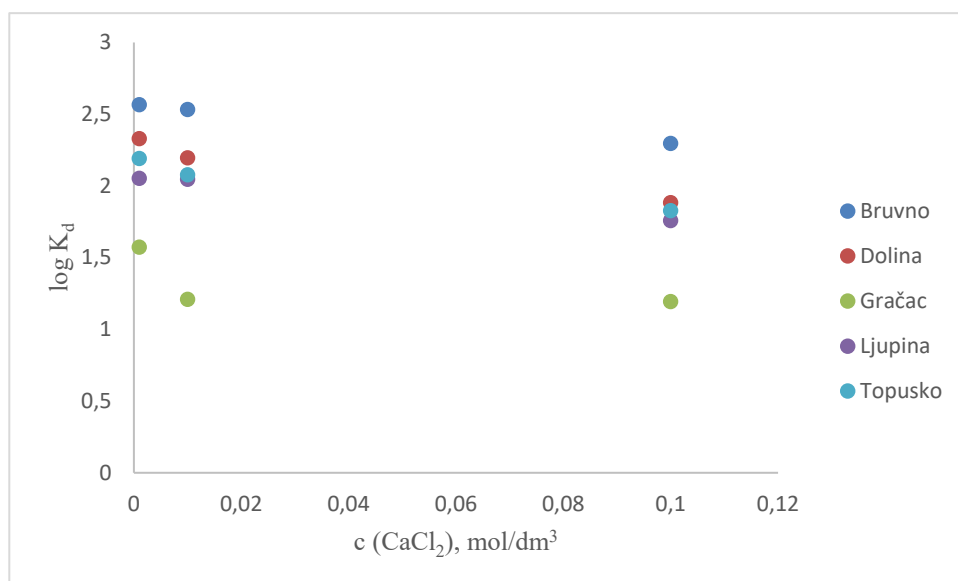
intenziteta sorpcije 0,000116 što ukazuje na manju jačinu adsorpcije zbog popunjenih veznih mjesta i sve slabijih slobodnih veznih energija između metoklopramida i sedimenta. Za ispitivane uzorke tla parametar n je veći od 1 što upućuje na povećanje slobodne energije sorpcije povećanjem koncentracije metoklopramida. Isto tako, vrijednosti parametra n veće od 1 znači da postoji više molekula koje sorbiraju u blizini adsorbensa i prethodno sorbirane molekule unaprjeđuju daljnju sorpciju modificiranjem površine. Također, vrijednosti R^2 za ispitivane uzorke tla i sedimenta su sve veće od 0,95.

Dubinin – Radushkevicheva izoterma je dvo – parametarski model koji se najčešće upotrebljava kako bi se opisao mehanizam adsorpcije pomoću Gaussove raspodjele energije na heterogenoj površini. Parametri koji su se računali za ovaj model izoterma su: teoretski kapacitet zasićenja, q_m ($\mu\text{g/g}$); konstanta energije sorpcije, β (mol^2/kJ^2); regresijski koeficijent, R^2 te energija sorpcije, E (kJ/mol). Iz lineariziranog oblika Dubinin – Radushkevicheve izoterme, točnije iz odsječka i nagiba pravca se dobiju parametri q_m i β . Slobodna energija sorpcije se izračuna iz konstante energije sorpcije, a ona nam govori da li je sorpcija fizikalne, kemijske ili ionske prirode, odnosno govori o mehanizmu sorpcije. Vrijednosti energije sorpcije za ispitivane uzorke tla i sedimenta se kreću u rasponu od 4 do 6 kJ/mol što znači da je sorpcija metoklopramida fizikalne prirode jer je $E < 8 \text{ kJ/mol}$.

Na slikama 26 i 27 su prikazani učinci ionske jakosti na sorpciju metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta.



Slika 26 - Učinak ionske jakosti na sorpciju metoklopramida na ispitivane uzorke sedimenta



Slika 27 - Učinak ionske jakosti na sorpciju metoklopramida na ispitivane uzorke tla

Iz dobivenih grafičkih prikaza vidi se da se kapacitet sorpcije, odnosno broj sorbiranih molekula metoklopramida na površini tla i sedimenta smanjuje porastom koncentracije otopine CaCl_2 , odnosno porastom ionske jakosti. Nadalje, zaključuje se da su najveće vrijednosti koeficijenta sorpcije za sve ispitivane uzorke tla i sedimenta dobivene za 0,001 M CaCl_2 (u prilogu). Isto tako, najviše vrijednosti teorijskog kapaciteta zasićenja i relativnog sorpcijskog kapaciteta su dobivene za 0,001 M CaCl_2 (u priložima).

U tablicama 11 i 12 prikazane su izračunate vrijednosti termodinamičkog parametra, odnosno standardne slobodne Gibbsove energije ispitivanih uzoraka tla i sedimenta za različite koncentracije otopine CaCl_2 .

Tablica 11. Standardna slobodna Gibbsova energija ispitivanih uzoraka sedimenata za različite koncentracije otopine CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

SEDIMENTI	ΔG° , kJ/mol		
	0,001 M	0,01 M	0,1 M
Glina	-13,93	-12,59	-10,95
Lonja	-12,94	-10,91	-9,94
Pakra	-12,54	-10,49	-8,91
Petrinjčica	-13,05	-11,95	-10,75
Sava	-12,26	-11,24	-10,33

Tablica 12. Standardna slobodna Gibbsova energija ispitivanih uzoraka tla za različite koncentracije otopine CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

TLA	ΔG° , kJ/mol		
	0,001 M	0,01 M	0,1 M
Bruvno	-14,64	-14,45	-13,10
Dolina	-13,29	-12,52	-10,75
Gračac	-8,97	-6,90	-6,81
Ljupina	-11,71	-11,67	-10,04
Topusko	-12,50	-11,85	-10,42

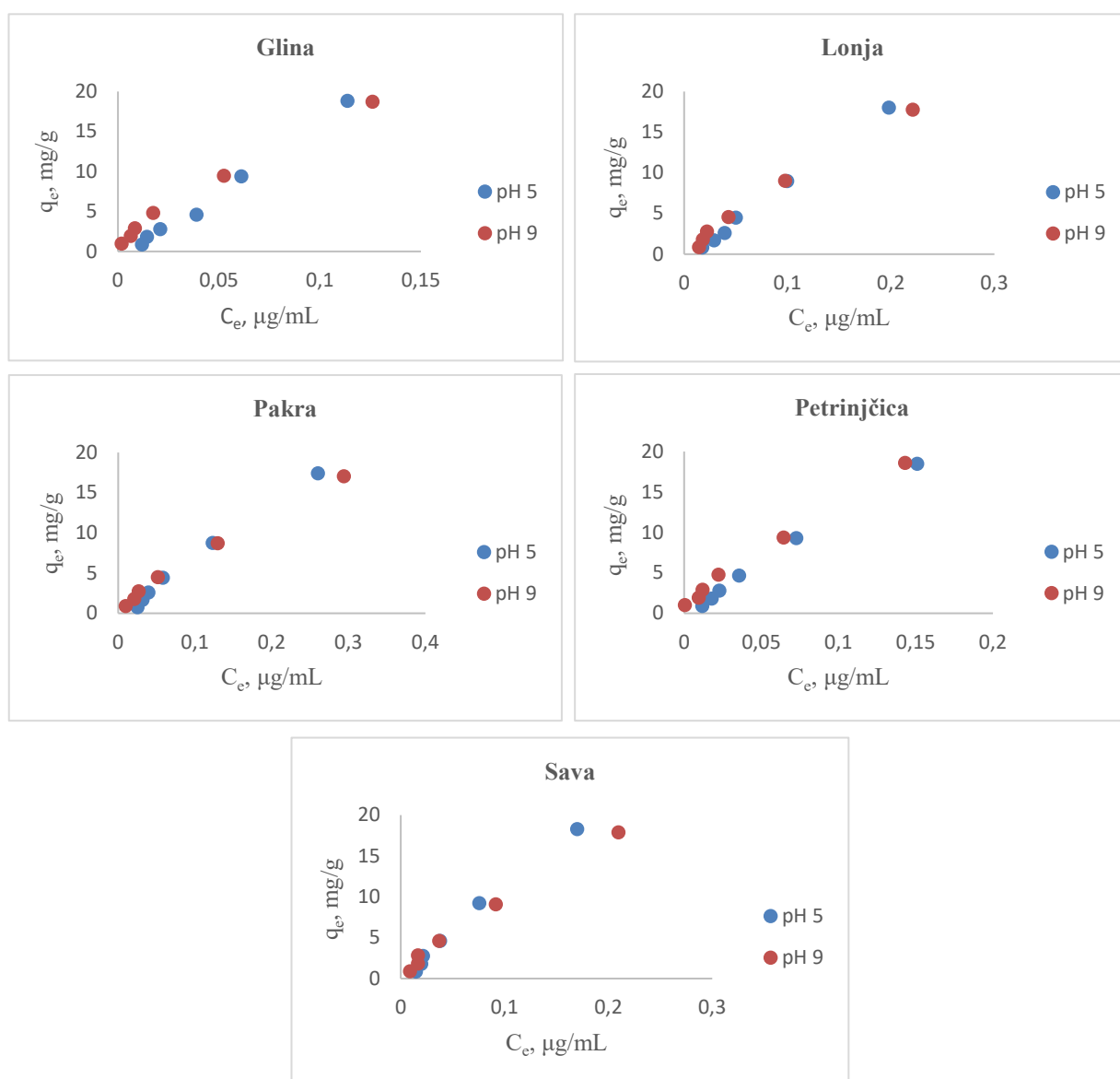
Vrijednosti standardnih slobodnih Gibbsovih energija za ispitivane uzorke tla i sedimenta dobiju se iz sljedeće jednadžbe:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (4-1)$$

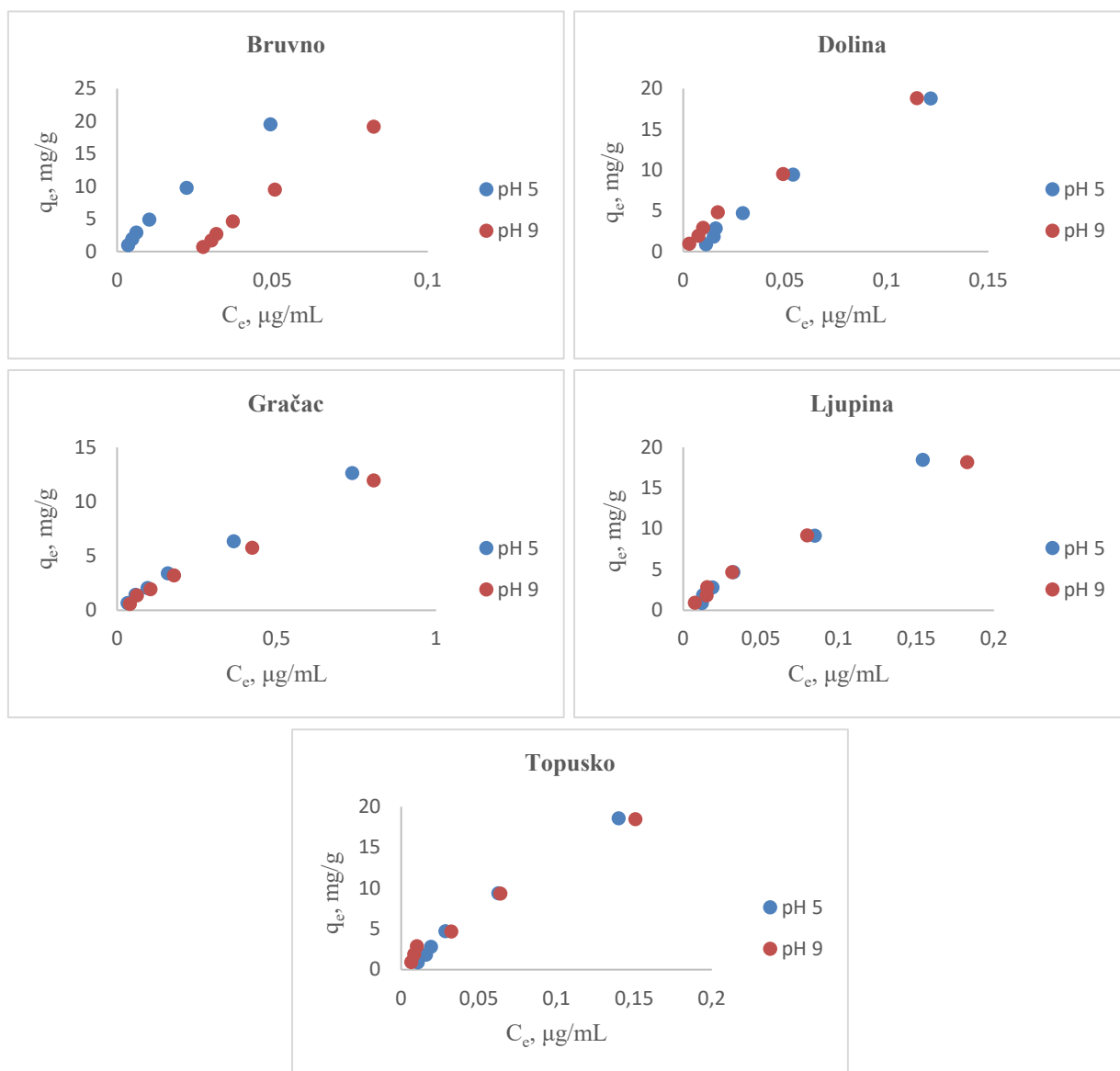
Za sve ispitivane uzorke tla i sedimenta dobivene su negativne vrijednosti standardne slobodne Gibbsove energije što znači da se sorpcija metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta odvija spontano. Standardna slobodna Gibbsova energija je parametar koji je dobar pokazatelj karakteristika sorpcije na ispitivane uzorke tla i sedimenta. Isto tako, iz dobivenih podataka zaključuje se da se vrijednosti ΔG° povećavaju porastom koncentracije.

4.2.1. Utjecaj pH vrijednosti otopine metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta

Pri pH vrijednostima 5,0 i 9,0 ispitan je utjecaj pH na sorpciju metoklopramida za ispitivane uzorke tla i sedimenta. Navedene pH vrijednosti dobivene su na način da su se otopini metoklopramida različitih koncentracija (0,1; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0 i 2,0 mg/L) dodavale otopine HCl ili NaOH. Početna vrijednost otopine 0,01 M CaCl₂, bez dodatka kiseline ili lužine, bila je 6,7 te je pomoću otopine NaOH podešena na vrijednost 7,0. pH vrijednost utječe na mehanizam i brzinu adsorpcije. Na sljedećim slikama prikazane su linearne sorpcijske izoterme metoklopramida za ispitivane uzorke tla i sedimenta pri pH vrijednostima 5,0 i 9,0.



Slika 28 - Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke sedimenta pri pH vrijednostima 5,0 i 9,0



Slika 29 - Prikaz linearnih sorpcijskih izoterma za ispitivana tla pri pH vrijednostima 5,0 i 9,0

Utjecaj pH na sorpciju metoklopramida se prirodne uzorke tla i sedimenta se opisao i preko Freundlichovog te Dubinin – Radushkevichevog modela sorpcijskih izoterma, ali su najveće vrijednosti regresijskog faktora dobivene pomoću linearnog modela sorpcijskih izoterma. Iz tog razloga su prikazani grafički prikazi linearnih sorpcijskih izoterma, a u tablicama 13 i 14 su prikazani parametri linearnog modela sorpcijske izoterme za ispitivane uzorke tla i sedimenta za dvije različite pH vrijednosti. Parametri Freundlichovog i Dubinin – Radushkevichevog modela sorpcijskih izoterma se nalaze u priložima.

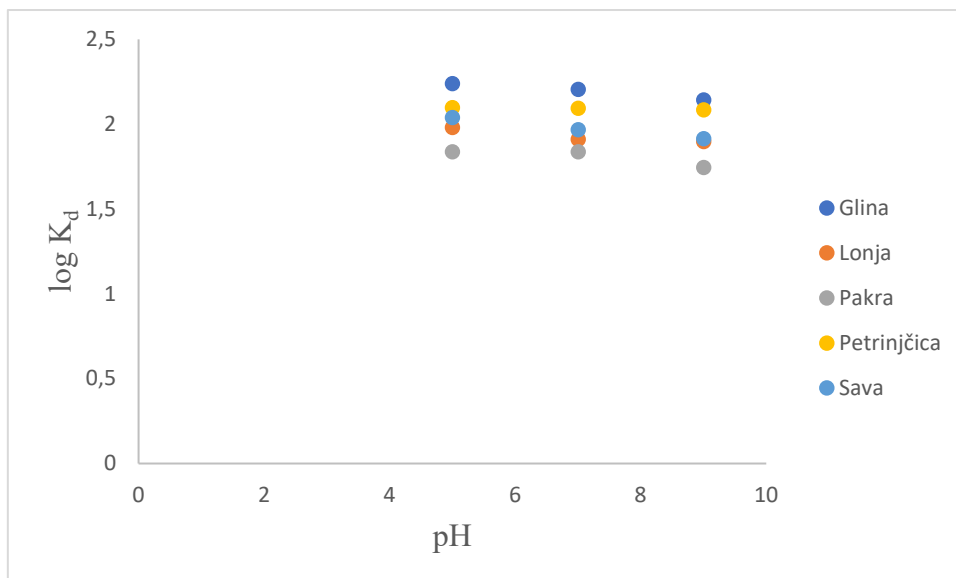
Tablica 13. Prikaz parametara linearnih sorpcijskih izotermi za ispitivane uzorke sedimenta

SEDIMENT	pH = 5,0		pH = 9,0	
	$K_d, mL/g$	R^2	$K_d, mL/g$	R^2
Glina	174,04	0,9937	139,22	0,9902
Lonja	95,877	0,9975	79,078	0,9906
Pakra	68,98	0,9929	55,621	0,993
Petrinjčica	125,16	0,9974	121,82	0,9951
Sava	109,66	0,9905	82,204	0,9907

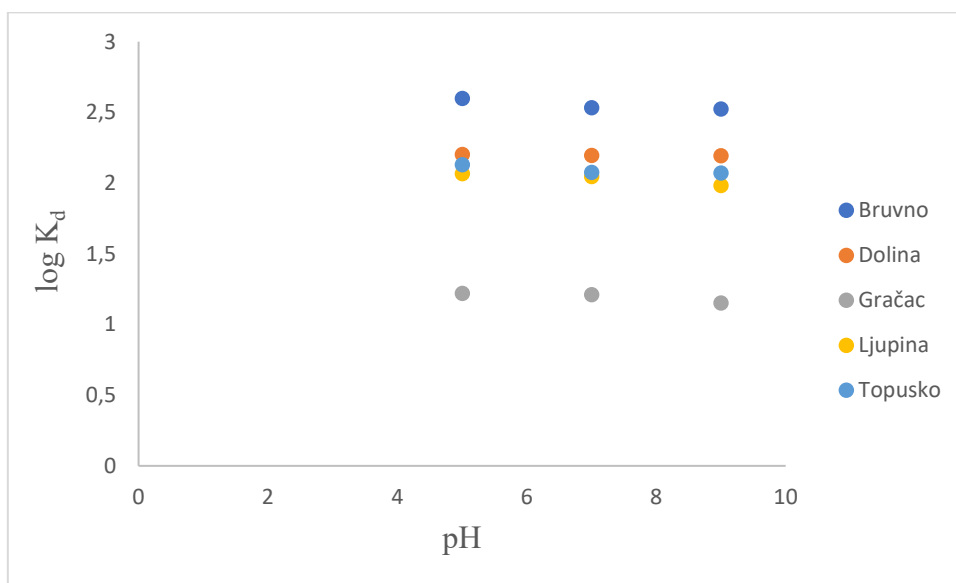
Tablica 14. Prikaz parametara linearnih sorpcijskih izotermi za ispitivane uzorke tla

TLA	pH = 5,0		pH = 9,0	
	$K_d, mL/g$	R^2	$K_d, mL/g$	R^2
Bruvno	396,75	0,9945	334,06	0,9965
Dolina	158,84	0,9906	155,9	0,9907
Gračac	16,575	0,9977	14,191	0,9927
Ljupina	116,13	0,9902	95,835	0,9908
Topusko	134,5	0,991	117,68	0,9909

Iz izračunatih parametara može se zaključiti da je linearni model izoterme prikladan za opisivanje sorpcije jer su sve vrijednosti regresijskog faktora jako visoke, odnosno preko 0,99. Uspoređujući vrijednosti koeficijenta sorpcije kod svih uzoraka tla i sedimenta, vidi se da one opadaju s porastom pH (slike 30 i 31), odnosno može se zaključiti da su pH vrijednost i koeficijent sorpcije obrnuto proporcionalni. Kod svih uzoraka tla i sedimenta dobivene su visoke vrijednosti koeficijenta sorpcije, izuzev uzorka Gračac koji ima dosta nisku vrijednost koeficijenta sorpcije. Najviše vrijednosti K_d su dobivene za uzorke Bruvno i Glina, a najniže za uzorke Gračac i Pakra. Iz svega navedenog, može se zaključiti da snižavanjem pH vrijednosti dolazi do povećanja adsorpcijskog kapaciteta metoklopramida.



Slika 30 – Grafički prikaz ovisnosti $\log K_d$ o pH vrijednostima 5,0, 7,0 i 9,0 za ispitivane uzorke sedimenta



Slika 31 – Grafički prikaz ovisnosti $\log K_d$ o pH vrijednostima 5,0, 7,0 i 9,0 za ispitivane uzorke tla

Tablica 15. Standardna slobodna Gibbsova energija za pH vrijednosti 5,0 i 9,0 za ispitivane uzorke sedimenta

SEDIMENT	ΔG° , kJ/mol	
	pH = 5,0	pH = 9,0
Glina	-12,79	-12,24
Lonja	-11,31	-10,83
Pakra	-10,49	-9,96
Petrinjčica	-11,97	-11,90
Sava	-11,64	-10,93

Tablica 16. Standardna slobodna Gibbsova energija za pH vrijednosti 5,0 i 9,0 za ispitivane uzorke tla

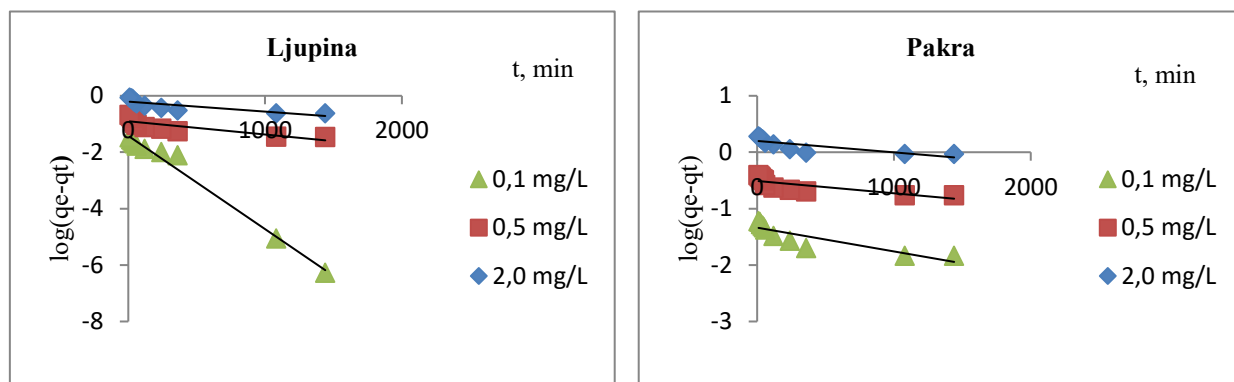
TLA	ΔG° , kJ/mol	
	pH = 5,0	pH = 9,0
Bruvno	-14,83	-14,41
Dolina	-12,56	-12,52
Gračac	-6,96	-6,58
Ljupina	-11,79	-11,31
Topusko	-12,15	-11,82

Slobodna Gibbsova energija je izračunata iz jednadžbe 4-1. Vrijednosti slobodne Gibbsove energije su negativne što ukazuje da je proces sorpcije metoklopramida spontan. Također, porastom pH povećavaju se vrijednosti ΔG° .

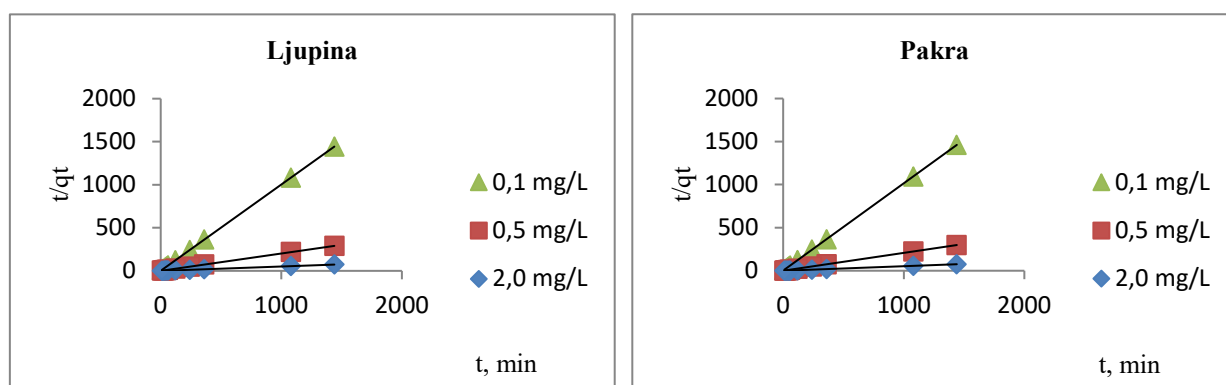
4.2.2. Kinetika sorpcije

Koristeći različite kinetičke modele može se odrediti mehanizam sorpcije metoklopramida. Tako se u ovom radu ispitivao mehanizam sorpcije metoklopramida pomoću dva kinetička modela: pseudokinetičkog modela I. reda te pseudokinetičkog modela II. reda. Navedeni

kinetički modeli su se ispitivali za tri različite koncentracije otopine metoklopramida (0,1; 0,5 te 2 mg/L). Jedan uzorak tla (Ljupina) i jedan uzorak sedimenta (Pakra) mučkani se s otopinom metoklopramida navednih koncentracija u vremenu od 10, 20, 30, 40 i 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata. Na sljedećim slikama prikazani su eksperimentalni podaci koji su dobiveni kinetičkim modelima za ispitivane uzorke tla i sedimenta, a u tablicama su navedeni parametri dvaju kinetičkih modela.



Slika 32 - Prikaz eksperimentalnih podataka pseudokinetičkog modela I. reda za uzorak tla Ljupina i sedimenta Pakra pri različitim koncentracijama metoklopramida



Slika 33 - Prikaz eksperimentalnih podataka pseudokinetičkog modela II. reda za uzorak tla Ljupina i sedimenta Pakra pri različitim koncentracijama metoklopramida

Tablica 17. Parametri kinetičkih modela za uzorak tla Ljupina i sedimenta Pakra pri različitim koncentracijama metoklopramida

	Početna koncentracija, mg/L	PSEUDOKINETIČKI MODEL I. REDA				PSEUDOKINETIČKI MODEL II. REDA		
		$q_{e, exp}$ (μg/g)	$q_{e, calc}$ (μg/g)	k_1 (min ⁻¹)	R^2	$q_{e, calc}$ (μg/g)	R^2	k_2 (g/μg min)
Ljupina	2,0	19,76	0,6216	$9,212 * 10^{-4}$	0,7014	19,7628	1,000	0,05247
	0,5	4,97	0,1251	$1,152 * 10^{-3}$	0,7153	4,9677	1,000	0,21786
	0,1	1,00	0,0381	$7,599 * 10^{-3}$	0,9863	0,9984	1,000	0,94633
Pakra	2,0	19,07	1,5849	$4,606 * 10^{-4}$	0,6624	19,084	1,000	0,03099
	0,5	4,83	0,3092	$4,606 * 10^{-4}$	0,6396	4,8309	1,000	0,14705
	0,1	0,99	0,046	$9,212 * 10^{-4}$	0,778	0,9865	1,000	0,59724

Iz izračunatih parametara može se vidjeti da pseudokinetički model II. reda puno bolje opisuje kinetiku procesa sorpcije metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta. Pseudokinetički model II. reda određen je vrijednostima koeficijenta korelacije te vrijednošću ravnotežnog adsorpcijskog kapaciteta, q_e . Proučavajući vrijednosti regresijskog faktora tog kinetičkog modela koji iznose 1,000 ukazuju nam na njegovu izvrsnost. Također, vrijednosti $q_{e, calc}$ pseudokinetičkog modela II. reda pokazuju puno bolje slaganje s $q_{e, exp}$ nego pseudokinetički model I. reda. Nadalje, kod viših koncentracija, vrijednosti $q_{e, calc}$ pseudo – drugog reda su iste kao i vrijednosti $q_{e, exp}$ dok kod pseudo – prvog reda te dvije vrijednosti jako odstupaju jedna od druge. Vrijednosti $q_{e, calc}$ su proporcionalne koncentraciji, odnosno porastom koncentracije rastu i vrijednosti $q_{e, calc}$. Uspoređujući konstante brzine adsorpcije za oba ispitivane uzorke, Ljupinu i Pakru, vidi se da se one smanjuju povećanjem koncentracije.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu ispitivala se sorpcija farmaceutika metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta. Proučavanje se provodilo na pet uzoraka tla te pet uzoraka sedimenta, a svi su prikupljeni s područja Republike Hrvatske. Razlog zbog kojeg se proučavala ova sorpcija je taj što se htio proučiti kakav je utjecaj navedenog farmaceutika na okoliš. Ispitali su se utjecaj ionske jakosti i fizikalno – kemijskih karakteristika, utjecaj pH vrijednosti otopine metoklopramida na proces sorpcije te mehanizam kinetike sorpcije. Nakon provedbe svih ispitivanja, zaključilo se sljedeće:

- Sorpcija metoklopramida se opisala pomoću tri sorpcijske izoterme, linearne, Freundlichove te Dubinin – Radushkevicheve. Iz vrijednosti regresijskog faktora, može se zaključiti da sva tri modela sorpcijski izotermi opisuju podjednako dobro proces sorpcije metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta.
- Najveće vrijednosti regresijskog faktora dobivene su iz linearnog modela izoterme.
- Koeficijent sorpcije K_d ovisi o udjelu humusa i o pH vrijednosti, odnosno K_d se povećava padom pH što znači da su pH vrijednost i koeficijent sorpcije obrnuto proporcionalni.
- Kod ispitivanja utjecaja pH na proces sorpcije najveće vrijednosti regresijskog faktora dobivene su pomoću linearnog modela sorpcijskih izotermi.
- Kapacitet sorpcije smanjuje se porastom ionske jakosti, odnosno porastom koncentracije otopine CaCl_2 .
- Najviše vrijednosti teorijskog kapaciteta zasićenja i relativnog sorpcijskog kapaciteta dobivene su za 0,001M CaCl_2 .
- Za sve uzorke tla i sedimenta parametar n je veći od 1, uz iznimku uzorka Petrinjčica. Vrijednosti parametra n veće od 1 upućuju na povećanje slobodne energije sorpcije povećanjem koncentracije metoklopramida.
- Vrijednosti kapaciteta adsorpcije za uzorke tla i sedimenta su visoke što znači da je sorpcija metoklopramida na ispitivane uzorke tla i sedimenta jaka. Iznimka je jedino uzorak Gračac čija vrijednost K_F iznosi $14,9968 (\mu\text{g}/\text{g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$.
- Sorpcija metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta je fizikalne prirode jer je $E < 8 \text{ kJ/mol}$.
- Dobivene su negativne vrijednosti slobodne Gibbsove energije što znači da je proces sorpcije metoklopramida spontan.
- Vrijednosti ΔG° smanjuju se porastom ionske jakosti.

- Mehanizam sorpcije se ispitivao pomoću pseudokinetičkog modela I. i II. reda. Pseudokinetički model II. reda je prikladniji za opis procesa sorpcije metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta.
- Vrijednosti $q_{e,calc}$ pseudokinetičkog modela II. reda pokazuju puno bolje slaganje s $q_{e,exp}$ nego pseudokinetički model I. reda.
- Vrijednosti $q_{e,calc}$ su proporcionalne koncentraciji, odnosno porastom koncentracije rastu i vrijednosti $q_{e,calc}$.
- Konstante brzine sorpcije za uzorke Ljupinu i Pakru smanjuju se povećanjem koncentracije.
- Proces sorpcije metoklopramida na prirodne uzorke tla i sedimenta je složen proces koji ovisi o nizu čimbenika, kako o fizikalno – kemijskim karakteristikama ispitivanih tla/sedimenta tako i o njegovim fizikalno – kemijskim karakteristikama.

6. LITERATURA

- [1] A. Wennmalm , Pharmaceuticals: Environmental Effects, *Encyclopedia of Environmental Health*, (2018), 1-9.
- [2] grupa autora, Analitika okoliša, ur. M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013., str. 75, 40, 42-44.
- [3] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, *Journal of Environmental Management* **90** (2009) 2354-2366.
- [4] T. Mackulak, S. Černanský, M. Fehér, L. Birošová, M. Gál, Pharmaceuticals, drugs and resistant microorganisms – enviromental impact on population health, *Current Opinion in Environmental Science and Health* **9** (2019) 40-48.
- [5] M. Šabić, M. Vuković Domanovac, Z. Findrik Blažević, E. Meštrović, Kinetika bioremedijacije farmaceutske industrijske otpadne vode, *Kemija u industriji* **64** (5-6) (2015) 229-236.
- [6] S. Zrnčević, Farmaceutici i metode obrade otpadne vode iz farmaceutske indrustrije, *Hrvatske vode* **96** (2016) 119-136.
- [7] M. Periša, S. Babić, Farmaceutici u okolišu, *Kemija u industriji* **65** (9-10) (2016) 471-482.
- [8] K. E. Kanouni, Y. Benguerba, S. Broussy, A. Erto Theoretical investigation of the solubility of some antiemetic drugs, *Journal of Molecular Liquids* 2019., u postupku objavljivanja
- [9] V. Diehl, M. Marty, Efficacy and safety of antiemetics, *Cancer Treatment Reviews* **20** (1994) 379-392.
- [10] E. Scholar, Sulfonamides, skinuto s <https://www.sciencedirect.com/> (pristup lipanj 2019.)
- [11] N. Bilandžić, I. Varenina, B. Solomun Kolanović, B. Šimić, Određivanje ostataka sulfonamida u mesu, mesnim proizvodima, ribi i jajima, *Meso: Prvi hrvatski časopis o mesu* **13** (6) (2011) 430-434.
- [12] <https://www.drugs.com/metoclopramide.html> (pristup lipanj 2019.)
- [13] S. M. Patil, V. P. Pattar, S. T. Nandibewoor, Simultaneous electrochemical determination of acetaminophen and metoclopramide at electrochemically pre-treated disposable graphite pencil electrode, *J. Electrochem. Sci. Eng.* **6** (3) (2016) 265-276.

- [14] D. Mutavdžić Pavlović, Kemijski i biokemijski procesi u tlu i sedimentu, Interna skripta, Zavod za analitičku kemiju, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014.
- [15] T. Sofilić, Onečišćenje i zaštita tla, Metalurški fakultet, Sveučilište u Zagrebu, Sisak, 2014., str. 15-16., 18-27.
- [16] <https://mojcvijet.hr/bilje/vrtlarski-savjeti/tipovi-tla-testirajte-zemlju-u-svom-vrtu/> (pristup lipanj 2019.)
- [17] <https://www.sciencedaily.com/terms/sediment.htm> (pristup lipanj 2019.)
- [18] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=55143> (pristup lipanj 2019.)
- [19] <https://documents.tips/documents/magmatske-sedimentne-i-metamorfne-stijene.html> (pristup lipanj 2019.)
- [20] J. Tišljar, Sedimentne stijene, Školska knjiga, Zagreb, 1994., str. 8, 88 – 92.
- [21] <https://www.scribd.com/doc/25065459/PEDOLOGIJA-skripta> (pristup lipanj 2019.)
- [22] <http://gfosweb.gfos.hr/portal/images/stories/studij/sveucilisni-preddiplomski/inzenjerska-geologija/inzenjerska-geologija-ii-a-dio.pdf> (pristup lipanj 2019.)
- [23] http://rudar.rgn.hr/~tkorman/nids_tkorman/Strojevi/vjezbe/01Svojstva.ppt (pristup lipanj 2019.)
- [24] <http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=57222> (pristup lipanj 2019.)
- [25] 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.
- [26] D. Mutavdžić Pavlović, A. Glavač, M. Gluhak, M. Runje, Sorption of albendazole in sediments and soils: Isotherms and kinetics, *Chemosphere* **193** (2018) 635-644.
- [27] K. M. Doretto, L. Maniero Peruchi, S. Rath, Sorption and desorption of sulfadimethoxine, sulfaquinoxaline and sulfamethazine antimicrobials in Brazilian soils, *Science of the Total Environment* **476-477** (2014) 406-414.
- [28] J. Tolls, Sorption of Veterinary Pharmaceuticals in Soil, *Environmental Science and Technology* **35** (2001) 3397-3406.

- [30] Y. – S. Ho, Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat: Comparison of Linear and Non – Linear Methods, *Polish Journal of Environmental Studies* **15** (2006) 81-86.
- [31] K. Y. Foo, B. H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* **156** (2010) 2-10.
- [32] K. Košutić, Fizikalna kemija II, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Zagreb, str. 94-95.
- [33] <https://www.drugbank.ca/drugs/DB01233> (pristup lipanj 2019.)
- [34] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Metoclopramide#section=Other-Identifiers> (pristup lipanj 2019.)
- [35] A. Glavač, Utjecaj pH na sorpciju albendazola, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.
- [36] D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.
- [37] I. Šimić, Sorpcija ciprofloksacina na prirodne sedimente, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

7. PRILOZI

Prilog 1. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke sedimenta u otopini 0,001 M CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ - RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Glina	275,51	0,99	1,1990	166,035	0,9846	0,0149	28,703	5,7928	0,9492
Lonja	184,91	0,993	1,0606	174,020	0,9831	0,0206	35,502	4,9266	0,9916
Pakra	157,36	0,9904	1,1522	127,761	0,9448	0,019	30,396	5,1299	0,9429
Petrinjšica	193,36	0,9941	1,1848	122,377	0,9837	0,0166	25,096	5,4882	0,9466
Sava	140,8	0,9923	1,1606	112,202	0,9934	0,0184	25,790	5,2129	0,9676

Prilog 2. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke tla u otopini 0,001 M CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ - RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	366,9	0,9929	1,3706	134,307	0,969	0,0117	24,335	6,5372	0,92
Dolina	213,24	0,9979	0,9913	207,300	0,9843	0,0207	32,411	4,9147	0,9472
Gračac	37,303	0,9912	1,2867	29,370	0,9481	0,0243	14,102	4,5361	0,9087
Ljupina	112,51	0,9951	1,3490	65,283	0,9719	0,0162	19,979	5,5556	0,9463
Topusko	154,92	0,9936	1,2385	95,962	0,9875	0,0163	22,432	5,5385	0,9466

Prilog 3. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke sedimenta u otopini 0,1 M CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

SEDIMENT	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ - RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Glina	82,739	0,9917	0,9513	102,707	0,9337	0,0313	31,403	3,9968	0,9598
Lonja	55,162	0,9935	0,7962	82,149	0,9367	0,0004	10,286	35,355	0,9111
Pakra	36,416	0,9987	1,0301	37,463	0,9853	0,0002	6,943	50	0,7686
Petrinjšica	76,394	0,993	0,8892	103,276	0,9253	0,0357	32,114	3,7424	0,9526
Sava	64,494	0,9925	0,8165	98,764	0,9277	0,0429	32,635	3,4139	0,9621

Prilog 4. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin – Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke tla u otopini 0,1 M CaCl₂ pri pH vrijednosti 7,0

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ - RADUSHKEVICH			
	K_d , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g})(\text{mL}/\mu\text{g})^{1/n}$	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	196,98	0,9927	0,8398	341,036	0,9607	0,0281	51,780	4,2182	0,9734
Dolina	76,456	0,9953	0,7970	119,481	0,96	0,041	33,006	3,4922	0,9771
Gračac	15,58	0,9921	0,8726	15,153	0,9897	0,0583	9,968	2,9285	0,9369
Ljupina	57,309	0,9944	0,9648	63,183	0,9683	0,0339	23,113	3,8405	0,9765
Topusko	66,989	0,9948	0,9841	74,370	0,9429	0,0312	24,996	4,0032	0,9468

Prilog 5. Prikaz parametara Freundlichovih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke sedimenta

SEDIMENT	pH = 5,0			pH = 9,0		
	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
Glina	0,8020	293,697	0,9715	1,4168	79,250	0,9946
Lonja	0,7851	161,585	0,9858	1,0059	90,303	0,944
Pakra	0,8108	110,459	0,9414	1,1741	50,980	0,9912
Petrinjšćica	0,8669	186,380	0,9803	1,9900	33,970	0,8923
Sava	0,8682	167,340	0,9441	1,1220	78,163	0,966

Prilog 6. Prikaz parametara Freundlichovih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke tla

TLO	pH = 5,0			pH = 9,0		
	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	0,9299	566,370	0,9706	0,3714	21552,6	0,88
Dolina	0,8447	270,085	0,9466	1,2396	112,202	0,9927
Gračac	1,1072	16,815	0,9931	1,0930	14,405	0,9784
Ljupina	0,9866	125,980	0,9375	1,1167	90,323	0,9733
Topusko	0,8830	204,786	0,9633	1,1979	91,411	0,9439

Prilog 7. Prikaz parametara Dubinin - Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke sedimenta

SEDIMENT	pH = 5,0				pH = 9,0			
	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Glina	0,031	45,618	4,0161	0,9715	0,0137	21,617	6,0412	0,9645
Lonja	0,0381	36,220	3,6226	0,9941	0,0289	28,876	4,1595	0,9669
Pakra	0,0421	34,443	3,4462	0,9779	0,0243	19,366	4,5361	0,9818
Petrinjšica	0,0307	39,291	4,0357	0,9973	0,0075	10,920	8,1650	0,7467
Sava	0,0324	39,909	3,9284	0,9721	0,0238	25,237	4,5835	0,9769

Prilog 8. Prikaz parametara Dubinin - Radushkevichevih sorpcijskih izoterma za ispitivane uzorke tla

TLO	pH = 5,0				pH = 9,0			
	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Brvno	0,0206	65,615	4,9266	0,9882	0,0755	546,099	2,5734	0,9077
Dolina	0,0301	49,195	4,0757	0,9707	0,0166	27,102	5,4882	0,9839
Gračac	0,0396	10,804	3,5533	0,9593	0,0436	10,169	3,3864	0,9575
Ljupina	0,0266	32,314	4,3355	0,9489	0,0227	26,565	4,6932	0,9813
Topusko	0,0295	42,979	4,1169	0,991	0,0196	26,120	5,0508	0,9431

8. ŽIVOTOPIS

Prvu osnovnu školu Ogulin završila sam 2012. godine te upisala gimnaziju Bernardina Frankopana u Ogulinu. Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, smjer primijenjena kemija upisala sam 2015. godine. Udala sam se 2018. godine, sada živim u Bjelovaru, a 2019. postala sam majka kćerke Marte.

Stručnu praksu odradila sam u Općoj bolnici Ogulin.

Od stranih jezika koristim se engleskim te osnovama njemačkog jezika. U računalnom radu koristim Microsoft Excel, Word, Power Point te sam upoznata s osnovama programa Matlab.