

Sorpcija nitrofurantoina na prirodna tla

Židanić, Dolores

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

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

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:908351>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-02-24**



Repository / Repozitorij:

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



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dolores Židanić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2017.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Dolores Židanić

SORPCIJA NITROFURANTOINA NA PRIRODNA TLA
ZAVRŠNI RAD

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

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

izv. prof. dr. sc. Danijela Ašperger

dr. sc. Dajana Milovac, poslijedoktorand

Zagreb, rujan 2017.

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



Ovaj završni rad izrađen je na Zavodu za analitičku kemiju Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilišta u Zagrebu, akademske godine 2016./2017.

Iskreno se zahvaljujem svojoj mentorici, izv. prof. dr. sc. Dragani Mutavdžić Pavlović na tome što mi je dala svoje povjerenje da ovaj završni rad napravim kod nje. Također, hvala joj za svaki savjet, svaku riječ podrške i to što je s osmijehom na licu uvijek bila voljna pomoći. Nadam se daljnjem nastavku suradnje.

Ovaj završni rad ne bi ostao u ovako lijepom sjećanju bez vrhunskih tehničarki Tanje Ivančić i Slavice Kos koje su u onim „umornim“ trenucima uvijek uskakale sa dozom pozitivne i spremne pomoći na bilo koji način.

Također, sve te dane provedene u labosu uveselili su i česti „prolaznici“: Danijela Ašperger, Sandra Babić, Matija Cvetnić, Mirta Čizmić, Dario Dabić, Šime Ukić, Milan Vukšić i Božica Židanić. Hvala im za svaku riječ podrške.

I na kraju, najveće hvala mojoj obitelji i prijateljima koji su uz mene kao najveća i najvjernija podrška tijekom ove 3 godine studiranja.

SAŽETAK

Sorpcija nitrofurantoina na prirodna tla

Nitrofurantoin je farmaceutski aktivna tvar koja se najčešće koristi za liječenje infekcija mokraćnog sustava uzrokovanih bakterijom *Escherichia coli*. Pripada skupini nitrofurana čiji mehanizam djelovanja još uvijek nije poznat. Veliki problem predstavlja njegova potencijalna opasnost za zdravlje zbog mogućih kancerogenih i mutagenih djelovanja spojeva. U upotrebi je vrlo kratko, samo nekoliko desetljeća, pa nam uz mehanizam djelovanja nije poznato niti njegovo ponašanje u okolišu. Upravo iz tog razloga, da bi saznali utjecaj nitrofurantoina na okoliš, ispitivali smo njegovu sorpciju na 7 različitih uzoraka tla prikupljenih s područja Republike Hrvatske. Parametri sorpcije nitrofurantoina opisani su Freundlichovom i Dubinin–Radushkevichevom izotermom. Dobiveni koeficijenti sorpcije, K_d za sedam uzoraka tla kreću se u rasponu od 3,634–43,055 mL/g. Također su ispitane i fizikalno–kemijske karakteristike tla, utjecaj ionske jakosti na stupanj sorpcije, utjecaj promjene pH vrijednosti na sorpciju nitrofurantoina te sama kinetika procesa sorpcije. Rezultati ispitivanja pokazuju da se povećanjem ionske jakosti i povećanjem pH vrijednosti koeficijent sorpcije smanjuje.

Ključne riječi: nitrofurantoin, tlo, sorpcija, koeficijent sorpcije, pH

ABSTRACT

Sorption of nitrofurantoin onto natural soils

Nitrofurantoin is a pharmaceutical active substance which is most commonly used for treating of urinary infections caused by bacteria *Escherichia coli*. It belongs to the group of nitrofurans whose mechanism of activity is still unknown. Its potential danger to health due to many cancerogenic and mutagenic bonds represents a huge problem. It has been used for a short period of time (a few decades only) so neither its mechanism of activity nor its behaviour in the environment is known. In order to find out its effect on the environment we have examined its sorption on 7 different soil samples taken in the area of the Republic of Croatia. The parameters of nitrofurantoin sorption are described by Freundlich and Dubinin–Radushkevich isotherm. Obtained sorption coefficients, K_d , for seven soil samples range from 3.634 to 43.055 mL/g. The physical–chemical features of the soil, the influence of ionic strength and the influence in the change of pH value on the sorption of nitrofurantoin have also been examined. The results show that by the increase of ionic strength and pH value the sorption coefficient decreases.

Key words: nitrofurantoin, soil, sorption, sorption coefficient, pH

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO.....	3
2.1. Farmaceutici	4
2.1.1. Farmaceutici u okolišu	4
2.1.2. Antibiotici.....	5
2.1.3. Nitrofurani	5
2.2. Tlo	7
2.2.1. Fizikalne značajke tla	9
2.2.2. Kemijske značajke tla.....	12
2.3. Sorpcija.....	15
2.3.1. Sorpcijske izoterme	16
2.3.2. Koeficijent raspodjele	21
2.4. Kinetika sorpcije	22
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	24
3.1. Materijali	25
3.1.1. Kemikalije	25
3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar – nitrofurantoin	25
3.1.3. Tlo	26
3.1.3.1. Fizikalno – kemijska svojstva tla	28
3.2. Instrumenti	30
3.2.1. Analitička vaga.....	30
3.2.2. Mućkalica	30
3.2.3. pH metar	31
3.2.4. Centrifuga.....	32
3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC).....	32
3.3. Opis rada	34
3.3.1. Priprema standardnih otopina nitrofurantoina.....	34
3.3.2. Određivanje sorpcije mućkanjem.....	34
3.3.3. Određivanje desorpcije mućkanjem	35
3.3.4. Analiza uzoraka pomoću tekućinskog kromatografa ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)	35
4. REZULTATI I RASPRAVA	38
4.1. Sorpcijske izoterme	39

4.2. Kinetika sorpcije	49
5. ZAKLJUČAK	52
6. LITERATURA.....	56
7. PRILOZI.....	60
8. ŽIVOTOPIS	63

1. UVOD

U posljednje se vrijeme sve češće raspravlja o štetnosti pojedinih farmaceutika odnosno antibiotika na okoliš, ali i na zdravlje ljudi. No, unatoč njihovoj štetnosti, primjenjuju se i dalje u jako velikim količinama. Zasad ne postoji zakon koji bi zabranio njihovu primjenu ili je barem smanjio. Dapače, njihova potrošnja se iz godine u godinu sve više povećava i gotovo ju je nemoguće spriječiti. Farmaceutici se nakon oralne, parenteralne ili lokalne primjene izlučuju kroz bubrege ili jetru u obliku smjese osnovnog spoja i metabolita koji su obično polarniji i hidrofilniji od izvornoga lijeka. Veliki dio ovih tvari se nakon upotrebe za namijenjenu svrhu ispušta u otpadne vode nepromijenjen ili u obliku razgradnih produkata koji se često teško uklanjaju konvencionalnim postrojenjima za obradbu voda. Iz navedenih činjenica jasno je koliko je zapravo proces sorpcije važan jer može jako utjecati na ponašanje farmaceutika u okolišu.

Nitrofurantoin je farmaceutski aktivna tvar koja se najčešće koristi za liječenje infekcija mokraćnog sustava uzrokovanih bakterijom *Escherichia coli*, ali se vrlo često koristi i kao veterinarski lijek. Upravo je na tom farmaceutiku u ovom radu ispitana sorpcija na 7 različitih uzoraka tla prikupljenih s područja Republike Hrvatske.

Sorpcija je prikazana pomoću Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih izoterma. Ispitan je i utjecaj ionske jakosti te utjecaj pH na sorpciju nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla čije su fizikalno–kemijske karakteristike poznate. Također, ispitana je kinetika sorpcije.

2. OPĆI DIO

2.1. Farmaceutici [1,2]

Farmaceutski aktivni spojevi su složene molekule koje imaju različita fizikalno–kemijska i biološka svojstva. Razvijaju se i koriste zbog svoje specifične biološke aktivnosti. Najčešće su karakterizirani ionskom prirodom. Njihova molekulska masa obično se kreće u rasponu od 300 do 1000. Naziv farmaceutici obuhvaća sve terapijske lijekove koji su namijenjeni ljudima te veterinarske lijekove i dodatke prehrani. U Europskoj uniji se za ljudsku medicinu koristi oko 3000 različitih farmaceutika. Većina modernih lijekova su mali organski spojevi koji moraju biti umjereno topljivi u vodi da bi bili biološki aktivni i bioraspoloživi. Već u malim dozama postižu određene farmakološke i fiziološke učinke te zbog svojih svojstava često uzrokuju loše posljedice po živi svijet. Mogu se klasificirati prema njihovim učincima, ali i prema njihovoj kemijskoj strukturi. Uobičajeno, lijekovi i dezinficijensi se klasificiraju prema njihovoj terapijskoj svrsi pa razlikujemo analgetike, antibiotike, antineoplastike itd. Posljednjih godina povećala im se potrošnja. Očekuje se i daljnji porast potrošnje zbog porasta broja stanovnika, njihovog starenja, pojave novih dobnih skupina i širenja potencijalnih tržišta.

2.1.1. Farmaceutici u okolišu [2]

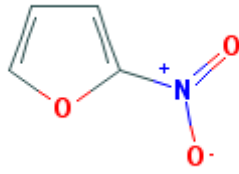
Farmaceutski aktivni spojevi se nakon oralne, parenteralne ili lokalne primjene izlučuju kroz bubrege ili jetru u obliku smjese osnovnog spoja i metabolita koji su obično polarniji i hidrofilniji od izvornoga lijeka. Veliki dio ovih tvari se nakon upotrebe za namijenjenu svrhu ispušta u otpadne vode nepromijenjen ili u obliku razgradnih produkata koji se često teško uklanjaju konvencionalnim postrojenjima za obradbu voda. Farmaceutski aktivne tvari mogu dospjeti u površinske i podzemne vode što sve ovisi o učinkovitosti obradbe i kemijskom sastavu spoja. Farmaceutici su nađeni u ispustima nakon obradbe otpadnih voda, tlu, vodovodnoj vodi i površinskim vodama. Unatoč niskim koncentracijama, zabrinutost zbog mogućega dugoročnog utjecaja na ljude i vodene organizme sve je veća. Iako su njihove razine daleko ispod preporučene propisane doze, nađeno je da utječu na vodene ekosustave. Antibiotici i estrogeni su dvije od mnogih vrsta farmaceutika za koje se sumnja da opstaju u okolišu, bilo zato što se ne mogu prirodno biološki razgraditi ili zbog njihova kontinuiranog ispuštanja.

2.1.2. Antibiotici

Antibiotici su kemijski spojevi koji mogu zaustaviti rast i razmnožavanje bakterija (bakteriostatsko djelovanje) ili ubiti bakterije (baktericidno djelovanje). Tvore ih prirodne ili sintetičke tvari [3]. Upotrebljavaju se za liječenje bakterijskih, parazitnih i nekih gljivičnih infekcija. Na viruse ne djeluju [4]. Većina antibiotika ima dva imena: komercijalno (koje je stvorila tvrtka koja proizvodi lijek) i generičko ime [5]. Postoji mnogo kriterija prema kojima se antibiotici mogu klasificirati. Neki od njih su: biološko porijeklo, spektar djelovanja, kemijska struktura, način djelovanja i stupanj djelotvornosti [6]. Svaka vrsta antibiotika djeluje samo protiv određenih vrsta bakterija ili parazita. Upravo se zato različiti antibiotici koriste za liječenje različitih vrsta infekcija. Glavne skupine antibiotika su: penicilini, cefalosporini, tetraciklini, aminoglikozidi, makrolidi, sulfonamidi i kinoloni [7]. Antibiotici se osim za liječenje ljudi i životinja koriste u uzgoju životinja na farmama kao promotori rasta. Njihova prečesta i preraširena upotreba dovodi do negativnih posljedica na pojedinca i cijelo društvo. To je trenutno problem globalnih razmjera u javnom zdravstvu [3].

2.1.3. Nitrofurani

Nitrofurani (NFs) su jedna od skupina antimikrobnih lijekova koji se koriste za liječenje infekcija uzrokovanih protoazama ili određenim Gram-pozitivnim ili Gram-negativnim bakterijama. Njihov mehanizam djelovanja još uvijek nije poznat [8]. Nitrofuranima pripadaju: nitrofurantoin (NFT), nitrofurazon (NFZ), furazolidon (FZD) i furaltadon (FTD). U prošlosti su se najčešće koristili za liječenje bakterijskih infekcija u veterini. U međuvremenu se saznalo da su potencijalno opasni za zdravlje zbog mogućih kancerogenih i mutagenih djelovanja spomenutih spojeva pa 1993. EU zabranjuje upotrebu NFT, NFZ, FZD i FTD. Unatoč tome, nitrofurani se i dalje koriste u nekim zemljama u razvoju prvenstveno zbog njihovih niskih cijena i učinkovitosti [9]. Svaka navedena vrsta nitrofurana koristi se u određene svrhe, a najčešće korišteni su nitrofurantoin i furazolidon. Nitrofurantoin se koristi za liječenje infekcija mokraćnog sustava uzrokovanih bakterijom *Escherichia coli* dok se furazolidon koristi za liječenje crijevnih infekcija [8].



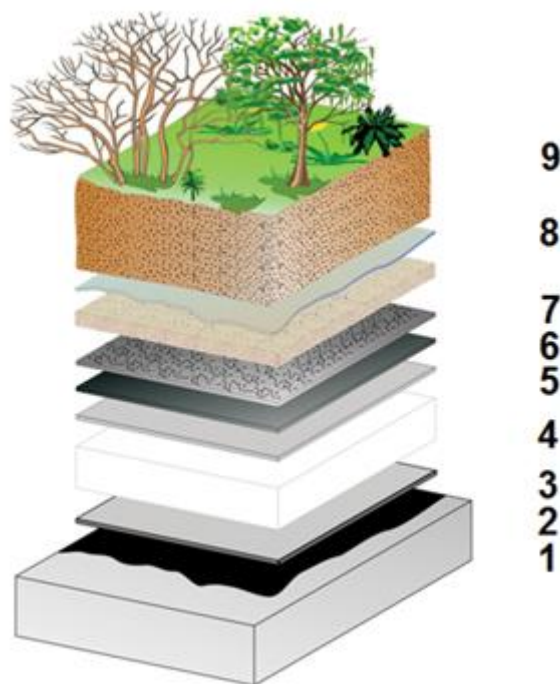
Slika 2.1. Opća formula nitrofurana [10]

2.2. Tlo [12]

Tlo je prirodna tvorevina koja nastaje složenim procesima, najprije usitnjavanjem i razgradnjom stijene, odnosno primarnih minerala od matične stijene i sintezom – tvorbom novih, sekundarnih minerala. Drugim riječima, tlo nastaje od litosfere pod utjecajem brojnih pedogenetskih čimbenika. Razlikujemo mnogo pedogenetskih čimbenika. Glavni od njih su:

- matični (petrografski) supstrat,
- toplina, vjetar, voda i ostali okolišni čimbenici,
- kemijski agensi (voda, kiseline, lužine, soli),
- biljke i životinje,
- čovjek sa svojom aktivnošću.

Pod utjecajem navedenih čimbenika, stijene se pretvaraju u novo prirodno tijelo – tlo, a na površini matičnog supstrata razvije se nova rahla i rastresita Zemljina sfera, pedosfera. Na razvoj tla najviše utječe litosfera te klima i vegetacija. U slučaju nedostatka vegetacije, razvijaju se izrazito mineralna tla koja se obogaćuju živom i mrtvom organskom tvari. Kombiniranjem različitih pedogenetskih čimbenika na površini Zemlje mogu nastati najrazličitiji uvjeti tvorbe i evolucije tla i, naravno, tla različite plodnosti.



Slika 2.2. Slojevi tla [11]

Svi procesi koji direktno sudjeluju u razvoju pedosfere nazivaju se pedogenetskim procesima.

Razlikujemo pet glavnih skupina pedogenetskih procesa:

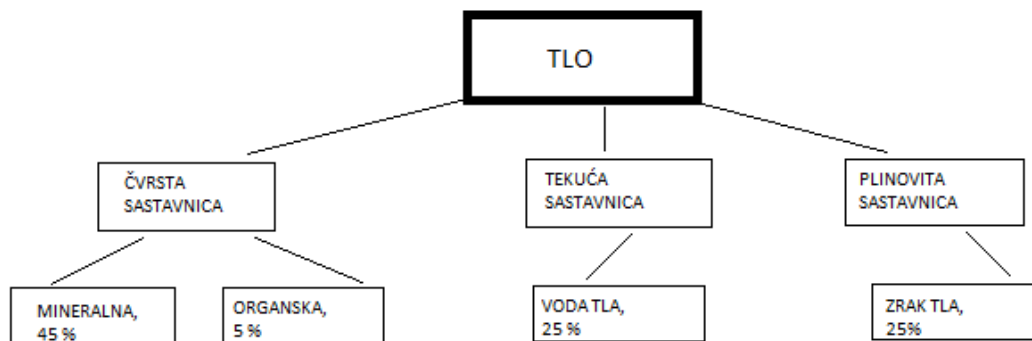
- trošenje (deritaciju) matičnog supstrata,
- tvorbu organske tvari pedosfere,
- razgradnju (dekompoziciju) organske tvari pedosfere,
- premještanje (translokaciju) sastavnih dijelova pedosfere,
- novotvorbu (neogenezu).

Nastanak tla vrlo je složen i dugotrajan proces. Za nastanak nekih tla potrebno je i milijun godina dok ga čovjek nepravilnim gospodarenjem, nažalost, može uništiti u nekoliko desetaka godina ili ga trajno prenamijeniti u nekoliko dana.

2.2.1. Fizikalne značajke tla [12]

Tlo se s obzirom na svoje fizikalne značajke smatra trodijelnim sustavom koji ima svoju krutu, tekuću i plinovitu sastavnicu (Slika 2.3.). Odnos pojedinih sastavnica dinamična je vrijednost koja ovisi o klimi, godišnjem dobu, trenutačnim vremenskim prilikama, mehaničkom sastavu tla te ostalim vanjskim čimbenicima. Kruta sastavnica sastoji se od organskog (5 %) i mineralnog dijela (45 %). Organski dio je više ili manje humificirana organska tvar, a mineralni dio potječe od matične stijene. Tekuća sastavnica sastoji se od vode odnosno vodene otopine tla (25 %). Navedene sastavnice imaju utjecaj na:

- granulometrijski (mehanički) sastav tla,
- strukturu tla,
- relativnu gustoću tla,
- poroznost tla.



Slika 2.3. Optimalni volumni sastav tla

Kruta sastavnica je polidisperzni sustav koji se sastoji od čestica najrazličitijih dimenzija. Ukoliko se čestica ne može dalje usitnjavati slabim mehaničkim silama ili peptizatorima nazivamo ju granulometrijskim ili mehaničkim elementom. Oni se u tlu rijetko pojavljuju odvojeno. Drugim riječima, oni su u tlu povezani u krupnije čestice–strukturne agregate. Čestice različitih dimenzija se prema zajedničkim značajkama svrstavaju u mehaničke

frakcije, skupine mehaničkih elemenata s dogovorno određenom donjom i gornjom granicom veličine. Pod pojmom mehaničkog sastava smatra se sadržaj pojedinih frakcija u tlu u težinskim postotcima. U cijelom svijetu primjenjuju se različite klasifikacije mehaničkih frakcija prema veličini čestica. U Republici Hrvatskoj prihvaćene su klasifikacije Međunarodnoga društva za proučavanje tla (Tablica 2.1.) i tzv. Atterbergova klasifikacija (Tablica 2.2.).

Tablica 2.1. Međunarodna klasifikacija granulometrijskog sastava

Skelet, promjera većeg od 2 mm		Sitno tlo – sitnica, promjera manjeg od 2 mm	
Kamen	Više od 20	Krupni pijesak	2,0 – 0,2
Šljunak	20 – 2,0	Sitni pijesak	0,2 – 0,02
		Prah	0,02 – 0,002
		Glina	< 0,002
Skeletna tla		Skeletoidna tla	
I. Apsolutno skeletna tla: više od 90 % skeleta		I. Jako skeletoidna tla: 30 – 50 % skeleta	
II. Jako skeletna tla: 70 – 90 % skeleta		II. Skeletoidna tla: 10 – 30 % skeleta	
III. Skeletna tla: 50 – 70 % skeleta		III. Slabo skeletna tla: manje od 10 % skeleta	

Tablica 2.2. Atterbergova klasifikacija granulometrijskog sastava

Naziv Skelet tla	Dimenzije, mm	Naziv	Dimenzije
	Sitno tlo ili sitnica		
Kamenje	>60	Krupni pijesak	2,0 – 0,6
Grubi šljunak	60 – 20	Srednji pijesak	0,6 – 0,2
Srednji šljunak	20 – 6	Fini pijesak	0,2 – 0,06
Sitni šljunak	6 – 2,0		
Sitno tlo ili sitnica			
Krupni prah	0,06 – 0,02	Krupna glina	0,002 – 0,0006
Srednji prah	0,02 – 0,006	Srednja glina	0,0006 – 0,0002
Fini prah	0,006 – 0,002	Fina glina	< 0,0002

Poznata činjenica koja se uzima u obzir je da se smanjenjem dimenzije mehaničkih frakcija povećava njihova aktivnost i značaj za osobine i dinamiku tla. Sve klase se dijele u tri skupine tala: glinovita, pjeskovita i ilovasta. Glinovita tla smatraju se teškim, a pjeskovita lakim tlima. Povećanjem disperznosti kod istih uvjeta povećava se kapacitet adsorpcije, količina vezanih hranjiva, snaga držanja vode, ljepljivost, plastičnost i bubrenje, a opada propusnost za vodu.

Već je spomenuto kako su mehanički elementi u tlu povezani u strukturne agregate koji su jedan od drugoga odvojeni svojim površinama. Agregati prema podrijetlu mogu biti prirodni i antropogeni. Veličina, oblik te način rasporeda strukturnih agregata u tlu smatraju se glavnim čimbenicima strukture tla. Više je različitih klasifikacija strukture. Najzastupljenija je klasifikacija temeljem veličine i oblika strukturnih agregata. Prema veličini agregati mogu biti:

- mikroagregati (do 0,25 mm promjera),
- mezoagregati (0,25 – 2,00 mm promjera),
- makroagregati (2,00 – 50,0 mm promjera),
- megaagregati (više od 50 mm promjera).

Prema obliku dijele se na kockaste, prizmatične ili stubaste i plosnate. Struktura tla smatra se jednim od najvažnijih čimbenika plodnosti tla. Znatno korigira loše osobine tla prouzročene mehaničkim sastavom.

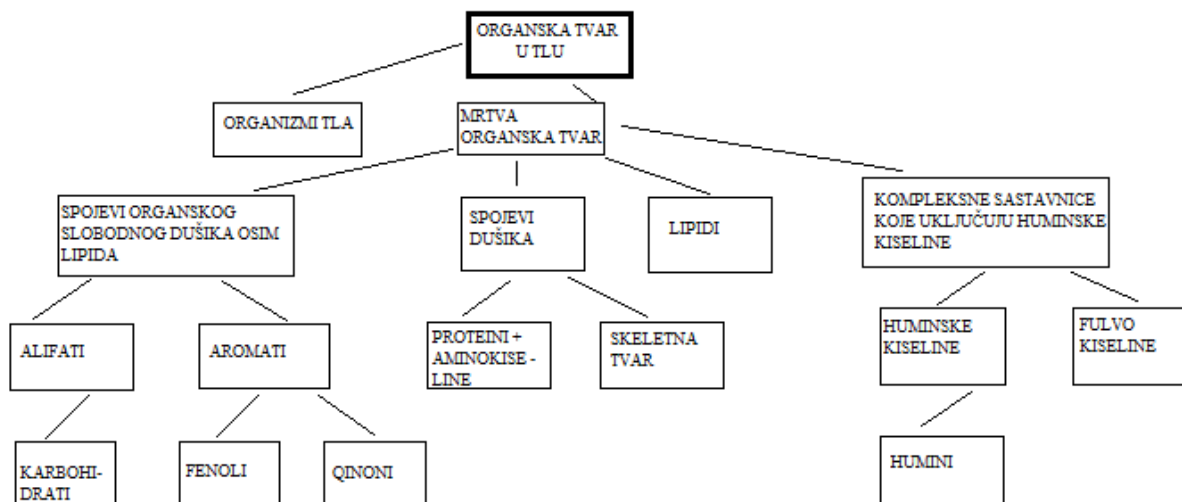
Relativna je gustoća broj koji pokazuje koliko je puta masa tla teža od mase jednakog volumena vode. U tlu razlikujemo relativnu gustoću prava (R_{gp}) i relativnu gustoću volumena (R_{gv}).

Slobodni prostori između strukturnih agregata nazivaju se pore ili šupljine. Ukupni sadržaj pora ili šupljina u volumnim postocima naziva se poroznost tla (P).

2.2.2. Kemijske značajke tla [12,13]

Kemijske značajke tla smatraju se vrlo važnim čimbenikom plodnosti tla te su posljedica velikog broja raznovrsnih pedogenetskih procesa. Utječu na fizikalne, mehaničke i biološke značajke tla i plodnost tla. Kemijskim procesima iz primarnih minerala nastaju nove mineralne faze čiji sastav odgovara recentnim uvjetima temperature, pritiska, vlažnosti itd. Postoji mnogo kemijskih značajki tla, ali one najvažnije su: humus u tlu, sorptivna sposobnost tla, kemijski sastav tekuće faze tla i reakcija tla.

Pod pojmom humusa u tlu podrazumijeva se sva mrtva organska tvar tla nastala procesima humifikacije biljnih i životinjskih ostataka te mikroorganizama. Najčešće je smeđe ili crne boje. Složenog je sastava koji se ne može izraziti jedinstvenom kemijskom formulom. U prirodi postoje brojni prijelazni oblici humusa (Slika 2.4.), no s obzirom na sadržaj pojedinih frakcija izdvajaju se dva osnovna: blagi ili zreli te kiseli ili sirovi humus. Blagi humus je otporan na razgradnju te se u tlu akumulira i daje mu najbolje fizikalne, kemijske i biološke značajke. U njegovom sastavu dominiraju huminske kiseline zasićene bazama te soli huminskih kiselina. Kiseli humus nastaje u uvjetima humidne klime na ispranim stijenama. U njemu dominiraju fulvo kiseline koje tlu daju nepovoljne značajke pa se taj oblik humusa smatra nepovoljnim oblikom. Između ta dva oblika niz je prijelaznih, čije osobine i utjecaj na tlo ovise o osobinama tla, vrsti vegetacije, klimatskim uvjetima, broju i vrsti mikroorganizama, nadmorskoj visini i drugim uvjetima.



Slika 2.4. Sastavnice organske tvari u tlu

Sorptivna sposobnost tla je sposobnost tla da u sebi zadrži različite tvari–čestice većih dimenzija, koloide suspendirane u vodi, mikroorganizme te ione i molekule u otopini tla. Uglavnom ovisi o teksturi tla. S obzirom na sile koje sudjeluju u samom procesu sorpcije dijeli se na: mehaničku, fizikalnu, kemijsku, biološku te fizikalno–kemijsku sorpciju.

- Mehanička sorpcija je izraženija u tlima s većim sadržajem gline. Definira se kao zadržavanje čestica u tlu čije su dimenzije veće od dimenzija pora te im je onemogućeno kretanje kroz tlo. Smanjuje vodopropusnost te zadržava glinovitu frakciju.
- Fizikalna sorpcija nastaje zadržavanjem molekula spojeva otopljenih u vodi ili plinova na površini čestica tla pod utjecajem sila površinskog privlačenja koje nastaju na granici između krute i tekuće faze tla. Na taj se način oko krutih čestica nagomilavaju tvari koje smanjuju površinski napon.
- Kemijska sorpcija može nastati na nekoliko načina. Prvi način uključuje prelazak spojeva kemijskim putem iz lakotopljivih u teže topljive oblike. Drugi način uključuje stupanje spojeva u reakciju s kationima vezanim u adsorpcijskom kompleksu tla. S obzirom na tendenciju ka kemisorpciji, spojevi u tlu mogu se svrstati u tri skupine: spojevi koji se kemijski ne sorbiraju jer se ne mogu vezati u teže topljive oblike (npr. nitrati, nitriti i kloridi), spojevi koji se kemijski jako sorbiraju (npr. silikati, karbonati i fosfati) i spojevi koji se po snazi kemijske sorpcije nalaze između te dvije skupine (npr. sulfati).

- Biološka sorpcija nastaje pod utjecajem viših biljaka i mikroorganizama. Sprječava ispiranje hranjiva i drugih tvari iz tla te na taj način povećava njihovu akumulaciju u humusnom horizontu tla. Kod ove vrste sorpcije česta je pojava selektivnosti, a sastoji se u tome što korijenov sustav živih biljaka i mikroorganizmi apsorbiraju iz tla mineralne spojeve.
- Fizikalno–kemijska sorpcija najvažniji je način sorpcije u tlu. To je proces u kojem se na površinu koloidne čestice negativnog naboja fizikalno–kemijskim silama vežu kationi iz otopine tla takvom snagom da ih biljka preko korijena može primati dovoljno čvrsto da se ne mogu isprati iz tla, a mogu se u ekvivalentnim količinama zamjenjivati kationima iz otopine tla.

Voda u tlu nije kemijski čista jer uvijek sadrži suspendirane krute čestice ili otopljene različite organske i mineralne tvari. Dakle, radi se o otopini tla u kojoj nastaju brojne kemijske reakcije. Naime, voda koja u obliku padalina dospije na tlo, prima i otapa različite plinove tijekom svog puta kroz atmosferu te joj oni mijenjaju kemijski sastav. Taj se kemijski sastav i dalje nastavlja mijenjati njenim prolaskom kroz tlo budući da stupa u niz reakcija s čvrstom i plinovitom fazom tla.

Reakcija tla smatra se vrlo važnom značajkom tla zato što izravno utječe na kemijske procese u tlu i ishranu bilja. U tlu se odvijaju mnogi procesi, ali jedan od najvažnijih je disocijacija kiselina i njihovih soli odnosno baza i njihovih kiselina. Ovisno o koncentraciji H^+ odnosno OH^- iona otopina tla može biti lužnata (ako u otopini prevladavaju hidroksilni ioni), neutralna (ako je koncentracija H^+ iona jednaka koncentraciji OH^- iona) i kisela (ako u otopini prevladavaju vodikovi ioni). Koncentracija H^+ i OH^- iona je veličina koja se mijenja i koja je različita za različite tipove tala.

2.3. Sorpcija [15,16]

Sorpcija je postupak vezanja tvari s krutom fazom. Vrlo je važna jer može dramatično utjecati na sudbinu i utjecaj kemikalija u okoliš. Razlikujemo više vrsta sorpcije. Ukoliko su molekule vezane na površinu, nazivamo ju adsorpcijom dok prodiranje molekula u unutrašnjost nazivamo apsorpcijom [14]. Drugim riječima, adsorpcija je nagomilavanje čestica iz plinovite ili kapljevite faze na površini krute faze. Najčešći uzrok adsorpcije je djelovanje privlačnih sila između čestica na krutoj površini i onih iz susjedne faze. Tvar koja se adsorbira odnosno tvar koja je podložna adsorpciji naziva se adsorbat dok se tvar na kojoj se događa adsorpcija naziva adsorbens. Postoje različite vrste adsorpcije što ovisi o privlačnim silama kojima se tvari vežu na adsorbens. Kod kemisorpcije se molekule na površinu adsorbensa vežu kovalentnim kemijskim vezama odnosno nastoje naći mjesta da se maksimalno povežu s adsorbensom s obzirom na koordinacijski broj. Pri tome se oslobađa velika količina topline (100–400 kJ/mol) baš kao i kod prave kemijske reakcije. Vremenski je to vrlo spor proces koji može trajati satima, ali i danima. Kada se jednom stvori kemijska veza teško ju je ponovno raskinuti pa kod kemisorpcije desorpcija ide vrlo teško. Zbog toga se može reći da je kemisorpcija nepovratni proces. Ako ipak dođe do desorpcije, to više nije isto jer se npr. na aktivnom ugljenu adsorbira O₂, ali desorbira CO. Fizikalna adsorpcija je posljedica Van der Waalsovih (Londonovih) privlačnih sila između adsorbata i adsorbensa. Po jačini veze te su sile energetski najslabije. Ionska je adsorpcija rezultat elektrostatskih privlačenja pa se ne oslobađa toliko topline. Po energetskom efektu se ionska adsorpcija nalazi između fizikalne i kemijske, ali je ipak bliža kemijskoj dok je po brzini bliža fizikalnoj. Tijekom fizikalne adsorpcije oslobađa se vrlo mala količina energije (3–10 kJ/mol), a ravnoteža se postiže vrlo brzo (10⁻⁸ s). Dinamički je proces kod kojeg se uspostavlja dinamička ravnoteža, dvosmjerni proces: adsorpcija ↔ desorpcija. Faktori koji utječu na adsorpciju su specifična svojstva površine, priroda adsorbata, pH otopine, temperatura i vrsta adsorbensa. Specifična svojstva površine koja utječu na adsorpciju su polarnost (nepolarnost), poroznost (neporoznost), glatkoća (hrapavost) i naboj površine. Polarna će se tvar jače adsorbirati na polarnom adsorbensu. Adsorpcija je bolja na hrapavim površinama i na bridovima dok je u udubinama slabija. I također, adsorpcija je bolja kod negativno nabijenih površina (npr. aktivni ugljen). Što se tiče prirode adsorbata, što je veća njegova topljivost to je jača veza adsorbata i otapala pa je adsorpcija slabija. Dakle, adsorpciji pogoduje manja topljivost adsorbata. Također vrijedi Traubeovo pravilo koje kaže da je adsorpcija bolja što je

veći broj ugljikovih atoma u lancu. Pri nižim pH-vrijednostima se organska zagađivala bolje uklanjaju iz vode te je površina aktivnog ugljena sposobnija za adsorpciju. Adsorpcijska ravnoteža je egzotermnog karaktera iz čega zaključujemo da adsorpciji pogoduju niske temperature. Svaka krutina može biti potencijalni adsorbens, ali nam je bitan površinski karakter te krutine. Najatraktivniji je aktivni ugljen koji se priprema iz drva, lignita i ugljena. Ostali često korišteni adsorbensi su prirodni ugljen, obrađeni ugljen, tekući pepeo, metalni oksidi, drvene strugotine, treset te silikatni materijali. Adsorpcija je vrlo složen proces pa se pribjegava empirijskom pristupu objašnjavanja adsorpcijskih pojava.

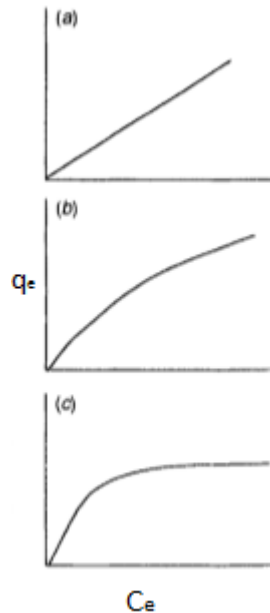
2.3.1. Sorpcijske izoterme [14]

Količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa ovisi o temperaturi, o svojstvima molekula koje se adsorbiraju, o koncentraciji otopine odnosno tlaku plina te o specifičnim svojstvima površine. Adsorpcijske izoterme, grafički ili u obliku jednadžbe, prikazuju ravnotežnu količinu adsorbirane tvari po jedinici mase adsorbensa u ovisnosti o ravnotežnoj koncentraciji odnosno tlaku pri određenoj temperaturi. Izoterme se nazivaju imenima autora, a najpoznatije su empirijska Freundlichova izoterma, Langmuirova izoterma te B.E.T. (Brunauer, Emmet i Teller) izoterma. Posljednje dvije izvedene su teorijski [16].

Eksperimentalno određene sorpcijske izoterme imaju razne oblike što ovisi o kombinacijama molekule koja se sorbira i sorbensa (Slika 2.5.). Na Slici 2.5.a prikazan je najjednostavniji oblik koji se naziva linearnom izotermom. Radi se o slučaju u kojem afinitet sorbirane molekule prema sorbensu ostaje isti za promatrano područje koncentracija. Primjenjuje se u situacijama kada raspodjela homogene organske faze utječe na ukupnu sorpciju. Druge vrste ponašanja (Slike 2.5.b i 2.5.c) prikazuju one situacije u kojima je pri sve većim koncentracijama molekule koja sorbira sve teže adsorbirati dodatne molekule. To vrijedi za slučajeve u kojima je većina površine sorbensa popunjena molekulama i/ili su ona preostala manje privlačna za molekule sorbata. U ekstremnim slučajevima (Slika 2.5.c), nakon postignute maksimalne koncentracije molekula koje sorbiraju, daljnja sorpcija na površinu sorbensa nije moguća.

Slike 2.5.a i 2.5.b prikazuju izoterme koje su karakteristične za adsorpciju na organskim (aktivni ugljen) i anorganskim (glina) adsorbensima. Naravno, u tlu može postojati više

važnih sorbena. Stoga, ukupna sorpcijska izoterma može odražavati superpoziciju nekoliko pojedinačnih izoterma koje su karakteristične za svaki specifični tip sorbena.



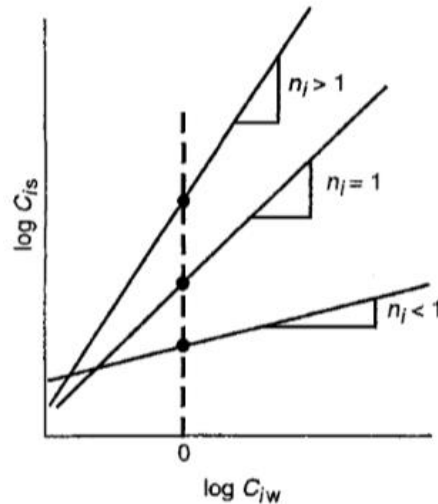
Slika 2.5. Prikaz različitih oblika sorpcijskih izoterma

Grafičke prikaze izoterma trebalo je opisati prikladnim jednadžbama pa je rješavanje te problematike započelo krajem 19. stoljeća i potrajalo sve do sredine 20. stoljeća [15]. Freundlichova izoterma izvedena je iz eksperimentalne ovisnosti količine adsorbirane tvari iz otopine, q_e (mg/g), o njezinoj ravnotežnoj koncentraciji, C_e (mg/L). Jednadžba koja opisuje tu ovisnost glasi:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2-1)$$

pri čemu su n i K_F empirijske konstante koje upućuju na kapacitet odnosno intenzitet sorpcije. Eksponent n predstavlja i indeks raznolikosti slobodnih energija povezanih sa sorpcijom otopljene tvari na višekomponentni heterogeni sorbens. Postoje tri različita slučaja. Kod prvog slučaja je $n=1$, izoterma je linearna jer je slobodna energija konstantna pri svim koncentracijama molekula koje sorbiraju. Kod drugog slučaja je $n>1$, izoterma je konveksna jer je slobodna energija veća zbog više molekula koje sorbiraju u blizini adsorbena. U

posljednjem, trećem slučaju je $n < 1$, izoterma je konkavna jer su sorbirane molekule vezane sa sve slabijim slobodnim energijama (Slika 2.6.).



Slika 2.6. Grafički prikaz Freundlichovih izoterma za tri slučaja

Freundlichova izoterma može se pisati i u logaritamskom obliku pa predstavlja jednadžbu pravca:

$$\log q_e = \frac{1}{n} \log C_e + \log K_F \quad (2 - 2)$$

pri čemu vrijednost $\frac{1}{n}$ predstavlja nagib.

Freundlichova izoterma je najstariji način opisivanja neidealne reverzibilne adsorpcije. Ovaj empirijski model može se primijeniti na višeslojnu adsorpciju s nejednolikom raspodjelom adsorpcije topline i afiniteta na heterogenoj površini. Široko se primjenjuje u heterogenim sustavima, posebno za organske spojeve. Puno se koristi i danas. Najveći nedostatak Freundlichove izoterme je što vrijedi za relativno usko područje koncentracija.

Langmuirova izoterma izvorno je razvijena za opisivanje adsorpcije plinske ili krute faze na površini aktivnog ugljena. Tradicionalno se koristi za kvantitetu i usporedbu učinkovitosti različitih biosorbensa [17]. Langmuir nije bio zadovoljan dotadašnjim istraživanjima, tj. načinom opisivanja adsorpcijskih fenomena. Ideja mu je bila istražiti brzinu adsorpcije.

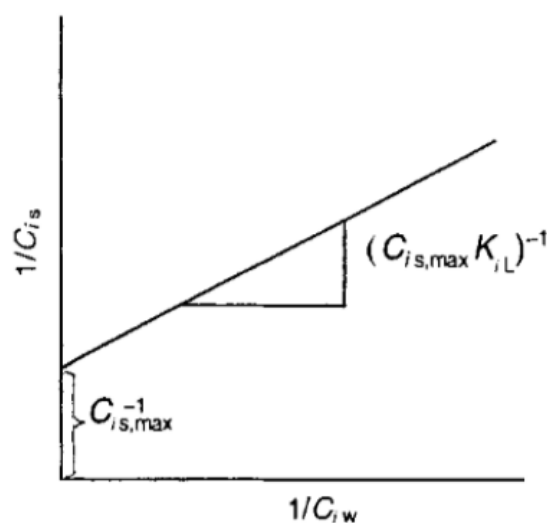
Zamislilo je da svaki adsorbens ima određeni broj aktivnih mjesta, centara na kojima može doći do adsorpcije. Dakle, ograničen je kapacitet površine adsorbensa. Polazi se od dvije pretpostavke [15]:

- na mjesta se može adsorbirati neka molekula tek onda kada su ta mjesta prazna, ili ukoliko se neki atom ili molekula desorbira,
- kada je pokrivenost površine potpuna, uspostavljena je ravnoteža u monomolekulnom sloju.

Langmuirova izoterma prikazuje se sljedećim matematičkim izrazom:

$$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2-3)$$

pri čemu Q_0 predstavlja ukupan broj slobodnih površinskih mjesta za adsorpciju po jedinici mase sorbensa. U idealnom slučaju, Q_0 bi trebala biti jednaka za sve molekule koje sorbiraju, dok u realnom slučaju zbog različite veličine molekula koje se mogu sorbirati varira između različitih komponenti. Stoga, ona obično predstavlja maksimalno dostupnu površinsku koncentraciju dane molekule. K_L predstavlja Langmuirovu konstantu koja se definira kao ravnotežna konstanta sorpcije reakcije, q_e ravnotežnu sorbiranu masu tvari, a C_e ravnotežnu preostalu/nesorbiranu koncentraciju tvari (Slika 2.7.).



Slika 2.7. Grafički prikaz Langmuirove izoterme

Budući da je K_L konstantna, konstantan je i afinitet sorbirane molekule prema svim raspoloživim površinama. Slijedi:

$$\frac{1}{q_e} = \left(\frac{1}{Q_0 \cdot K_L} \right) \frac{1}{c_e} + \frac{1}{Q_0} \quad (2-4)$$

Langmuirova izoterma pokriva čak 30 % adsorpcijskih pojava, većinom su to adsorpcije na metalima i površinama sličnim metalima [15].

Dubinin–Radushkevicheva izoterma je empirijski model koji je prvotno bio osmišljen kako bi opisao adsorpciju subkritičnih plinova na čvrste tvari. Vrlo dobro opisuje sorpciju pri srednjoj i visokoj koncentraciji, ali nije u skladu s Henryjevim zakonom pri niskim tlakovima i nije u skladu s asimptotskim funkcijama. Koristi se kako bi se proces fizikalne sorpcije mogao razlikovati od procesa kemisorpcije pomoću slobodne energije, E . Upravo je ta slobodna energija potrebna kako bi se molekula sorbirane tvari mogla ukloniti s aktivnog mjesta na sorbensu:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \beta} \quad (2-5)$$

pri čemu β predstavlja Dubinin–Radushkevichevu sorpcijsku konstantu [17].

Osim opisanih modela, postoje još neki navedeni u Tablici 2.3.

Tablica 2.3. Popis jednadžbi i linearnog oblika izoterma [17]

Izoterma	Jednadžba	Linearni oblik	Grafički prikaz
Freundlich	$q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$	$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$	$\log q_e$ vs. $\log C_e$
Langmuir	$q_e = \frac{Q_0 \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{K_L \cdot Q_0 \cdot C_e}$	$\frac{1}{q_e}$ vs. $\frac{1}{C_e}$
Tempkin	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T C_e$	$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e$	q_e vs. $\ln C_e$
Dubinin-Radushkevich	$q_e = (q_m) \cdot \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2$	$\ln q_e$ vs. ε^2
Flory - Huggins	$\frac{\theta}{C_0} = K_{FH}(1 - \theta)^{n_{FH}}$	$\log \frac{\theta}{C_0}$ $= \log K_{FH}$ $+ n_{FH} \log(1 - \theta)$	$\log \left(\frac{\theta}{C_0}\right)$ vs. $\log(1 - \theta)$
Redlich - Peterson	$q_e = \frac{K_R \cdot C_e}{1 + a_R \cdot C_e^g}$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ $= g \ln(C_e) + \ln(a_R)$	$\ln \left(K_R \frac{C_e}{q_e} - 1\right)$ vs. $\ln(C_e)$
B. E. T.	$q_e = \frac{q_s \cdot CBET \cdot C_e}{(C_s - C_e) \cdot [1 + (CBET - 1) \left(\frac{C_e}{C_s}\right)]}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)}$ $= \frac{1}{q_s \cdot CBET}$ $+ \frac{(CBET - 1) C_e}{q_s \cdot CBET \cdot C_s}$	$\frac{C_e}{q_e(C_s - C_e)}$ vs. $\frac{C_e}{C_s}$

2.3.2. Koeficijent raspodjele [18,19]

Koeficijent raspodjele, K_d , vrlo često se naziva i koeficijent raspodjele tlo/voda. Opisuje se kao omjer između koncentracije farmaceutika koji je sorbiran na tlo i ravnotežne koncentracije farmaceutika u otopini:

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad (2 - 6)$$

pri čemu q_e predstavlja količinu adsorbirane tvari na tlu (mg/g) dok C_e predstavlja ravnotežnu koncentraciju adsorbirane tvari u otopini (mg/L). Visoke vrijednosti koeficijenta raspodjele, K_d ukazuju na jaku sorpciju između analita i tla. Niske vrijednosti ukazuju na slabu sorpciju. Drugim riječima, u slučaju slabe sorpcije dolazi do brzog i lakog ispiranja komponente s tla. Budući da je organski materijal vrlo promjenjiv među tlima, uvodi se koeficijent sorpcije, K_{oc} koji daje sadržaj organskog ugljika (OC). K_{oc} vrijednosti izračunate su kao funkcija sadržaja organskog ugljika i koeficijenta raspodjele, K_d tla.

$$K_{OC} = K_d \cdot \frac{100}{\%OC} \quad (2-7)$$

2.4. Kinetika sorpcije [20,21]

Sorpcija nitrofurantoina na površinu sorbensa proces je koji se sastoji od 3 stupnja:

- prijenos sorbata međufaznom difuzijom do vanjske površine sorbensa,
- difuzija sorbata u poroznu strukturu sorbensa,
- povezivanje sorbata fizičkim ili kemijskim vezama s unutarnjom ili vanjskom površinom sorbensa.

Također, postoji i nekoliko kinetičkih modela pomoću kojih se može opisati brzina sorpcije. Lagergrenov pseudokinetički model prvog reda najčešće je korišten za opisivanje adsorpcije u tekućem/krutom sustavu na temelju čvrstog kapaciteta:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (2-8)$$

pri čemu je k_1 konstanta brzine sorpcije (min^{-1}), q_e količina adsorbirane tvari u ravnoteži (mg/g) te q_t količina adsorbirane tvari na površini adsorbensa u točno određenom vremenu (mg/g). Ukoliko se prethodna jednadžba integrira te uz primjenu graničnih vrijednosti $q_t = 0$ za $t = 0$ i $q_t = q_t$ za $t = t$ prelazi u oblik:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (2-9)$$

Pseudokinetički model drugog reda najčešće je korišten za opis kinetike sorpcije. Jednadžba se prikazuje kao:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (2-10)$$

pri čemu je k_2 konstanta brzine reakcije adsorpcije (g/mg min), q_e količina adsorbirane otopljene tvari u ravnoteži (mg/g) te q_t količina adsorbirane otopljene tvari na površini adsorbensa u točno određenom vremenu (mg/g). Ukoliko se prethodna jednadžba integrira te uz primjenu graničnih slučajeva od $t = 0$ do t , $q_t = 0$ do q_t prelazi u oblik:

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

Model unutarfazne difuzije (Weber i Morris) najčešće je korišten za opis difuzije u sorpcijskim procesima. Jednadžba se prikazuje kao:

$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C \quad (2 - 12)$$

pri čemu je q_t količina adsorbirane otopljene tvari na površini adsorbensa u točno određenom vremenu (mg/g), k_{id} konstanta unutarfazne difuzije, t vrijeme adsorpcije (min) te C debljina graničnog sloja.

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1. Materijali

3.1.1. Kemikalije

U eksperimentalnom dijelu rada koristile su se sljedeće kemikalije:

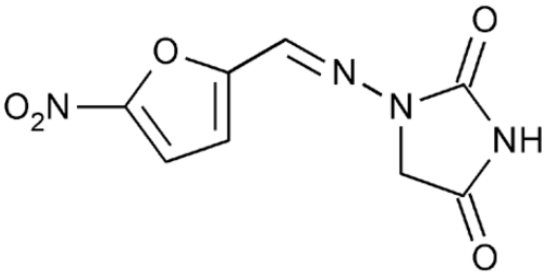
1. Kalcijev klorid (molekulska formula CaCl_2); proizvođač: POCH, Poljska; stupanj čistoće *p. a.*

2. Natrijev azid (molekulska formula NaN_3); proizvođač: Kemika d.d., Zagreb, Hrvatska; stupanj čistoće *p. a.*

3.1.2. Farmaceutski aktivna tvar – nitrofurantoin

Tablica 3.1. prikazuje fizikalno–kemijska svojstva farmaceutski aktivne tvari, nitrofurantoina.

Tablica 3.1. Fizikalno–kemijska svojstva nitrofurantoina [22, 23]

Ime	Nitrofurantoin
IUPAC naziv	1-[(Z)-[(5-nitrofuran-2-il)metiliden]amino]imidazolin-2,4-dion
CAS broj	67 – 20 – 9
Empirijska formula	$\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_5$
Molarna masa	238,16 g/mol
Strukturna formula	
Klasa	Antibiotik
Talište	223 – 228 °C
Topljivost u vodi	79,5 mg/L
pK_k	7,2
log K_{ov}	-0,47

3.1.3. Tlo

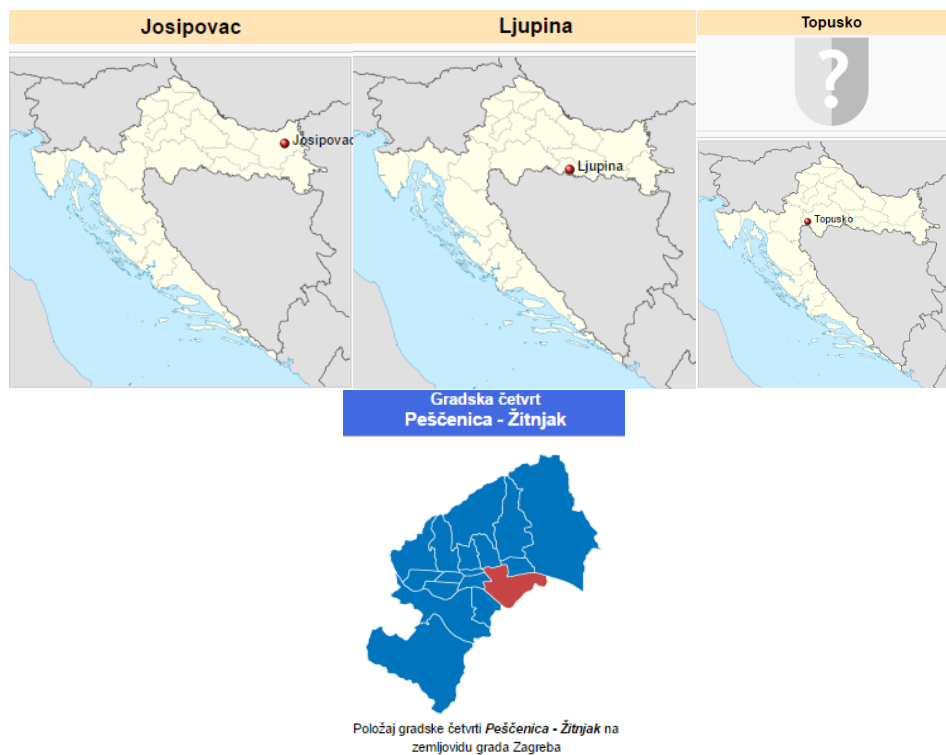
U eksperimentalnom dijelu rada korišteno je 7 različitih uzoraka tla: Bruvno, Dolina, Gračac, Josipovac, Ljupina, Topusko i Žitnjak. Sva se tla nalaze na području Republike Hrvatske.

Tablica 3.2. prikazuje kojim općinama i kojim županijama pripadaju ispitivana tla.

Tablica 3.2. Općine i županije ispitivanih uzoraka tla [24–30]

TLO	OPĆINA / GRAD	ŽUPANIJA
Bruvno	Gračac	Zadarska županija
Dolina	Vrbje	Brodsko–posavska županija
Gračac	Gračac	Zadarska županija
Josipovac	Osijek	Osječko–baranjska županija
Ljupina	Nova Gradiška	Brodsko–posavska županija
Topusko	Topusko	Sisačko–moslavačka županija
Žitnjak	Peščenica-Žitnjak	Grad Zagreb





Slika 3.1. Prikaz smještaja ispitivanih tla u Republici Hrvatskoj [24–30]



Slika 3.2. Ispitivani uzorci tla

3.1.3.1. Fizikalno–kemijska svojstva tla

Tlo je vrlo kompleksna struktura karakterizirana biološkim, kemijskim i fizikalnim značajkama, morfologijom, mehaničkom građom te kemijskim sastavom. O tim svojstvima tla ovisit će sorpcija nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla zbog čega je potrebno provesti njihovu karakterizaciju ili barem prikupiti podatke o provedenoj karakterizaciji. U Tablicama 3.3. i 3.4. prikazani su rezultati karakterizacije ispitivanih uzoraka tla.

Tablica 3.3. Fizikalno–kemijska svojstva tla [31, 32]

Svojstva	TLO						
	Bruvno	Dolina	Gračac	Josipovac	Ljupina	Topusko	Žitnjak
w (KP), %	45,20	42,00	56,65	38,31	40,40	29,90	67,60
w (G), %	0,10	0,05	0,05	0,057	0,05	0,05	0,00
w (P), %	0,15	0,30	0,10	0,16	0,25	0,25	0,05
w (SP), %	54,55	57,65	43,20	61,47	59,30	70,50	32,35
w (CaCO₃), g/kg	94,00	4,38	797,14	0,003	0,63	35,02	330,00
pH (za 0,01 M CaCl₂)	7,09	6,37	7,25	6,00	5,75	6,58	6,51
w (humus), %	3,48	3,95	1,52	11,59	3,08	5,06	12,80
Provodnost, μS/cm	115,30	149,80	44,60	144,3	111,90	196,00	2,90
TDS, mg/L	73,79	95,87	28,54	92,40	71,62	125,44	1,86

Tablica 3.4. Rezultati određivanja pristupačnih mikroelemenata (Cu, Mn, Zn i Mn) u uzorcima [31, 32]

Svojstva	TLO						
	Bruvno	Dolina	Gračac	Josipovac	Ljupina	Topusko	Žitnjak
Zn, µg/10g tla	8,45	24,08	6,64	384,40	29,50	275,44	89,20
Cu, µg/10g tla	16,00	84,00	12,46	231,84	52,53	91,23	28,84
Fe, µg/10g tla	202,08	830,45	245,60	3046,90	1439,13	1674,25	897,50
Mn, µg/10g tla	95,35	351,60	225,68	275,24	379,65	1067,00	253,48

3.2. Instrumenti

3.2.1. Analitička vaga [33]

Analitička vaga je instrument za precizno određivanje mase tvari. Jako je skup i vrlo osjetljiv. Kao instrument je važan upravo zato što o njezinoj ispravnosti i preciznosti ovisi točnost rezultata analize. Korištena je analitička vaga Mettler Toledo XA105DU (Slika 3.3.). Mogućnost očitavanja je 0,01 g, a maksimalan kapacitet 120 g.



Slika 3.3. Analitička vaga [34]

3.2.2. Mućkalica

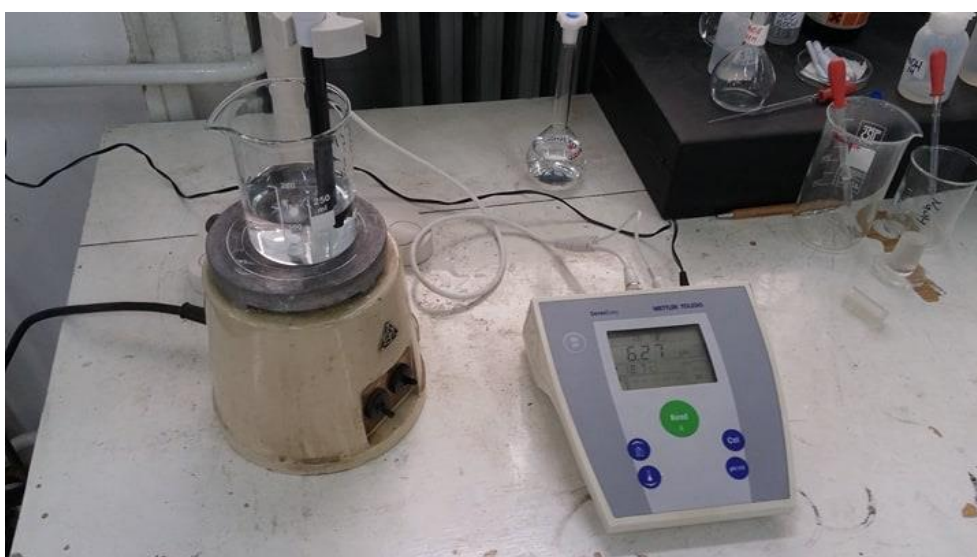
Kako bi se uzorci mogli mućkati, korištena je mućkalica New Brunswick Scientific, Innova 4080 (Slika 3.4.). Mućkalica ima mogućnost podešavanja brzine u intervalu 25–500 okretaj/min i temperature u intervalu 5–80 °C. Također, u mućkalicu stane 64 uzoraka što značajno olakšava posao.



Slika 3.4. Mućkalica

3.2.3. pH-metar [35]

pH-metar je uređaj za potenciometrijsko određivanje pH-vrijednosti. Sastoji se od staklene elektrode koja se uranja u čašicu. Nakon stabilizacije, na ekranu uređaja može se očitati izmjerena pH-vrijednost. Korišten je pH-metar Mettler Toledo (Slika 3.5.).



Slika 3.5. pH-metar

3.2.4. Centrifuga [36]

Centrifuga je uređaj koji se koristi centrifugalnom silom za razdvajanje sastojaka heterogenih mješavina čvrstih i tekućih tvari različitih specifičnih težina. Korištena je centrifuga Hettich EBA 20, UK (Slika 3.6.). Njezina maksimalna brzina okretaja iznosi 6000 min^{-1} , vrijeme centrifugiranja 1–99 minuta, a maksimalan kapacitet 8 uzoraka po 15 mL.



Slika 3.6. Centrifuga

3.2.5. Tekućinski kromatograf ultra visoke djelotvornosti (UHPLC)

Analiza ekstrakata nakon mućkanja provedena je na UHPLC Agilent Series 1290 uređaju koji se sastoji od vakuuskog degazera, automatskog dodavača uzorka, termostata te binarne pumpe. Korištena je kolona Agilent punjena s C18 sorbensom Agilent SB-C18. Dimenzije kolone su $50 \times 2,1 \text{ mm}$, a promjer čestica unutar kolone je $1,8 \mu\text{m}$.

UHPLC uređaj spojen je na spektrometar masa Agilent 6490 Triple Quad MS (Slika 3.7.). Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u negativnom modu.



Slika 3.7. UHPLC Agilent Series 1290

3.3. Opis rada

3.3.1. Priprema standardnih otopina nitrofurantoina

Pripremljene su standardne otopine nitrofurantoina koncentracija 0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1, 2, 3 i 5 mg/L otapanjem određene mase nitrofurantoina u određenim volumenima 0,1, 0,01 i 0,001 M otopine kalcijeva klorida, CaCl₂.

3.3.2. Određivanje sorpcije mućkanjem

Na samom početku rada prosije se oko 100 g svih sedam uzoraka tla. Izvaži se 1,00 g uzorka tla za mjerenja koja se ponavljaju 3 puta i doda se 2 mg natrijeva azida, NaN₃, koji sprječava mikrobiološku razgradnju. U svaki pojedini uzorak doda se 2 mL standardne otopine nitrofurantoina različitih koncentracija (0,1, 0,2, 0,3, 0,5, 1, 2, 3 i 5 mg/L) koje su pripremljene pomoću 0,01 M otopine kalcijeva klorida, CaCl₂. Te otopine stavljaju se u mućkalicu na 24-satno mućkanje pri sobnoj temperaturi od 25 °C. Po završetku mućkanja otopina se prebaci u kivete i stavi na centrifugiranje. Nakon toga bistri dio otopine se odijeli, filtrira i stavi u vijalicu. Uzorci se snimaju na tekućinskom kromatografu ultra visoke djelotvornosti (UHPLC). Eksperimenti se na identičan način provode i za otopine ostalih dviju koncentracija kalcijevog klorida (0,1 i 0,001 M).

Opisani eksperimenti provodili su se pri pH vrijednosti 6,4 što je ujedno i početna pH-vrijednost otopine nitrofurantoina. Na potpuno identičan način se provode eksperimenti za pH=5,0 i pH=8,0 otopine nitrofurantoina. Jedina razlika očituje se u tome što se otopine nakon njihova pripremanja moraju namjestiti na određenu pH-vrijednost. To se radi tako da se u pripremljenu otopinu doda 0,01 M otopina klorovodične kiseline, HCl (za namještanje na pH=5,0) odnosno 0,01 M otopina natrijeva hidroksida, NaOH (za namještanje na pH=8,0). Namještanje se provodi pomoću pH-metra Mettler Toledo.

Osim postavljanja otopine na 24-satno mućkanje pri temperaturi od 25 °C, provodili su se i eksperimenti u kojima su se uzorci stavljali na mućkanje u sljedećim vremenima: 10, 20, 30, 40, 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata s ciljem određivanja kontaktnog vremena odnosno vremena u kojem se sorbira maksimalna količina nitrofurantoina. Ovi preliminarni eksperimenti provedeni su samo za četiri koncentracije nitrofurantoina (0,1, 0,5, 2,0 i 5,0

mg/L) pripremljenim u 0,01 M CaCl₂ bez namještanja pH vrijednosti. Sve ostalo je identično već prethodno opisanom.

3.3.3. Određivanje desorpcije mućkanjem

Desorpcija se određuje nakon što su se proveli eksperimenti sa sorpcijom. Priprema otopina i dodatak natrijeva azida te standardne otopine nitrofurantoina provodi se kao i do sada za otopinu koncentracije 0,01 M CaCl₂. Uzorci se stavljaju u mućkalicu na 24-satno mućkanje. Po završetku mućkanja pričekava se da uzorci odstoje i da se bistri dio otopine odvoji od taloga. Nakon toga, bistri dio otopine se odekantira. U čašicu u kojoj se sada nalazi samo uzorak tla na kojem je sorbiran nitrofurantoin dodaje se 2 mL čiste 0,01 M otopine kalcijeva klorida, CaCl₂. Uzorci se ponovno stave na mućkanje, ali u sljedećim vremenima: 10, 20, 30, 40 i 50 minuta te 1, 2, 4, 6, 18 i 24 sata na sobnoj temperaturi od 25 °C. Postupak centrifugiranja, filtriranja i snimanja je isti kao i kod eksperimenata sorpcije. Ovim eksperimentom će se utvrditi koliko se nitrofurantoina desorbira s ispitivanog uzorka tla i za koje vrijeme se postiže maksimalna desorpcija prethodno sorbiranog nitrofurantoina. Za potrebe izvedbe ovog eksperimenta, izabran je samo jedan uzorak tla identično kao u preliminarnom eksperimentu za određivanje vremena u kojem se sorbira maksimalna količina.

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

Nakon provođenja eksperimenata sorpcije i desorpcije nitrofurantoina na tla, standardne otopine i uzorci analizirani su pomoću UHPLC kromatografa vezanog na spektrometar masa. Ionizacija uzorka je elektroraspršenjem u negativnom modu. Pokretna faza sastojala se od 0,1 % octene kiseline u H₂O/metanol u omjeru 70/30 (A) i 0,1 % octene kiseline u acetonitrilu (B) uz gradijentno eluiranje. Gradijent pokretne faze prikazan je u Tablici 3.5.

Tablica 3.5. Gradijent pokretne faze korišten za separaciju tekućinskom kromatografijom

Vrijeme, min	Volumen otapala, A (%)
0,00	90
1,00	70
1,01	90

Prije početka same analize, kromatografska kolona je kondicionirana. Nakon stabilizacije tlaka u koloni analiza je mogla početi. U kolonu je injektirano 5 μ L uzorka. Protok je tijekom analize iznosio 0,35 mL/min. Budući da se radi o gradijentu pokretne faze, prije svakog injektiranja uzorka potrebno je kolonu prethodno uravnotežiti pri čemu je za to potrebna 1 minuta. Svaka analiza provedena je pri sljedećim uvjetima izvora iona spektrometra masa (Tablica 3.6.):

Tablica 3.6. Uvjeti izvora iona spektrometra masa

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

Snimanje i obrada dobivenih rezultata mjerenja napravljena je uz pomoć računalnog programa Mass Hunter. Nitrofurantoin je identificiran na temelju spektra masa i vremena zadržavanja iako m/z omjer molekulskog iona vrlo često može biti dovoljan za identifikaciju prisutnog analita.

Kvantitativna analiza provodila se integriranjem kromatograma, odnosno očitavanjem površine ispod kromatografske krivulje koja odgovara nitrofurantoinu. Nakon očitavanja, uspoređivale su se vrijednosti površina standardnih otopina nitrofurantoina i dobivenih

uzoraka te se odredila preostala koncentracija nitrofurantoina u uzorcima nakon sorpcije. U Tablici 3.7. navedeni su uvjeti potrebni za analizu uzoraka.

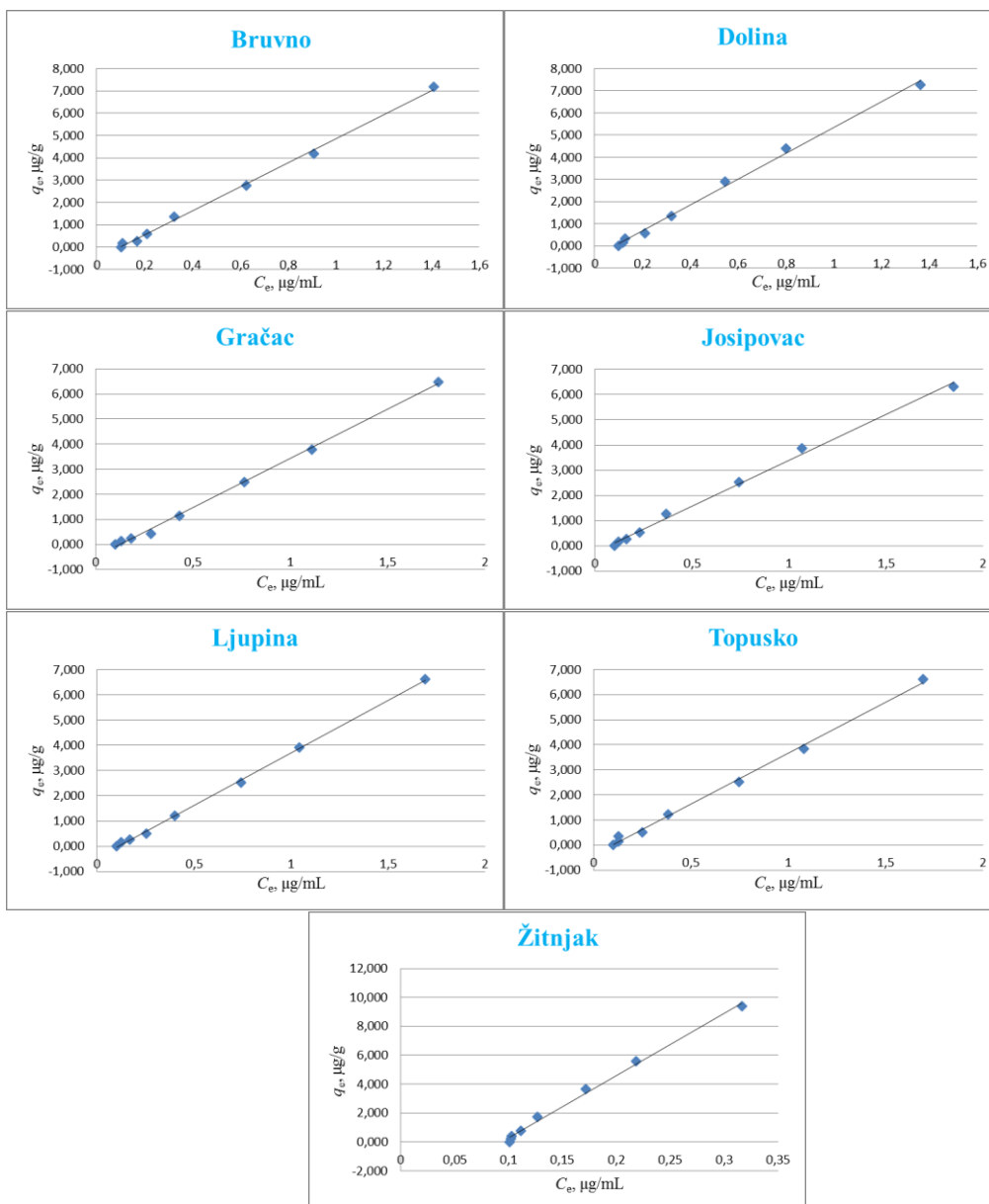
Tablica 3.7. Uvjeti LC-ESI-MS-MS analize za analizu uzoraka

Farmaceutski aktivna tvar	Vrijeme zadržavanja (min)	Prekursor ion (m/z)	Rezultirajući ion (m/z)	Fragmentor	Energija sudara (eV)
Nitrofurantoin	0,4	237	152	380	20

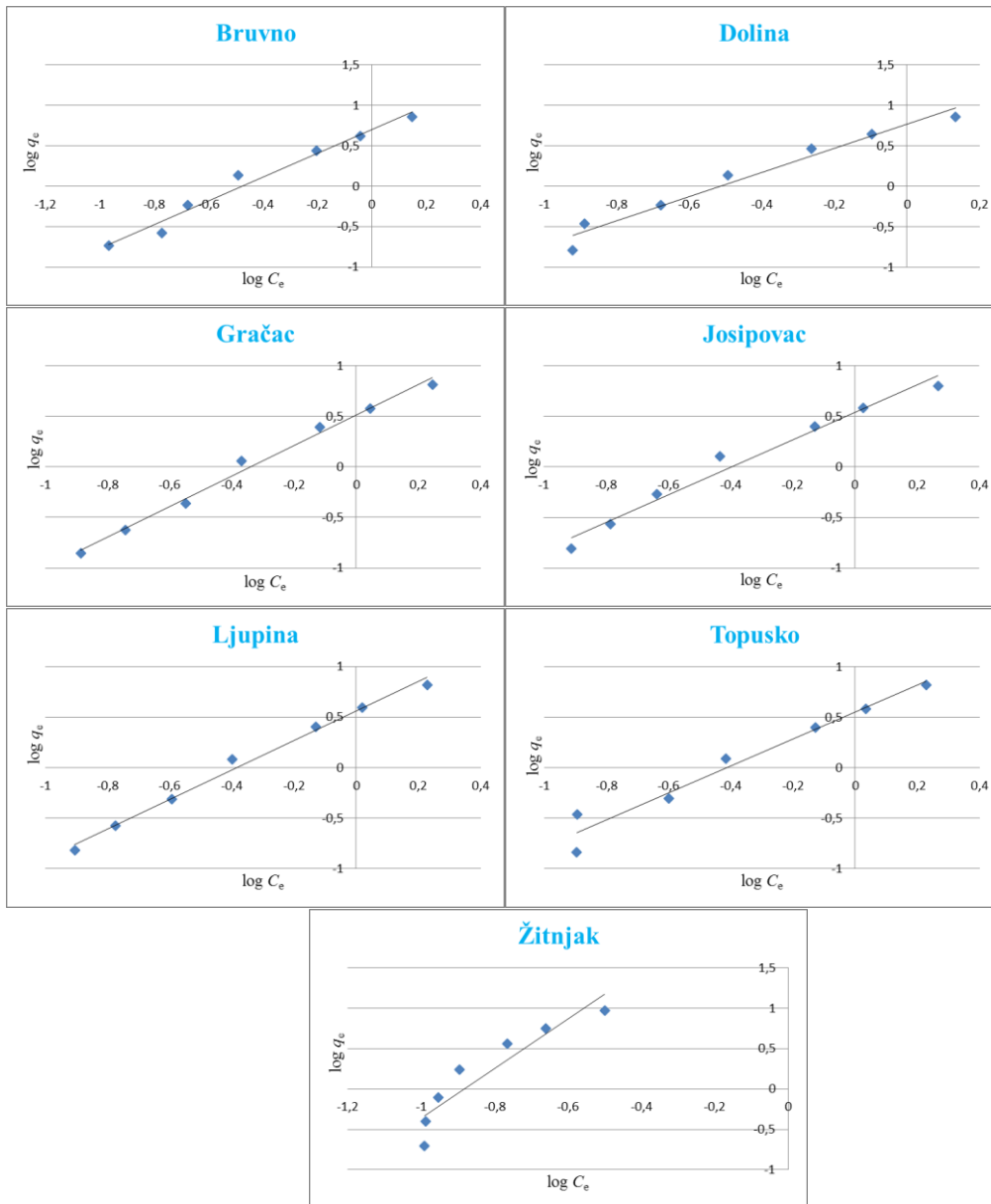
4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. Sorpcijske izoterme

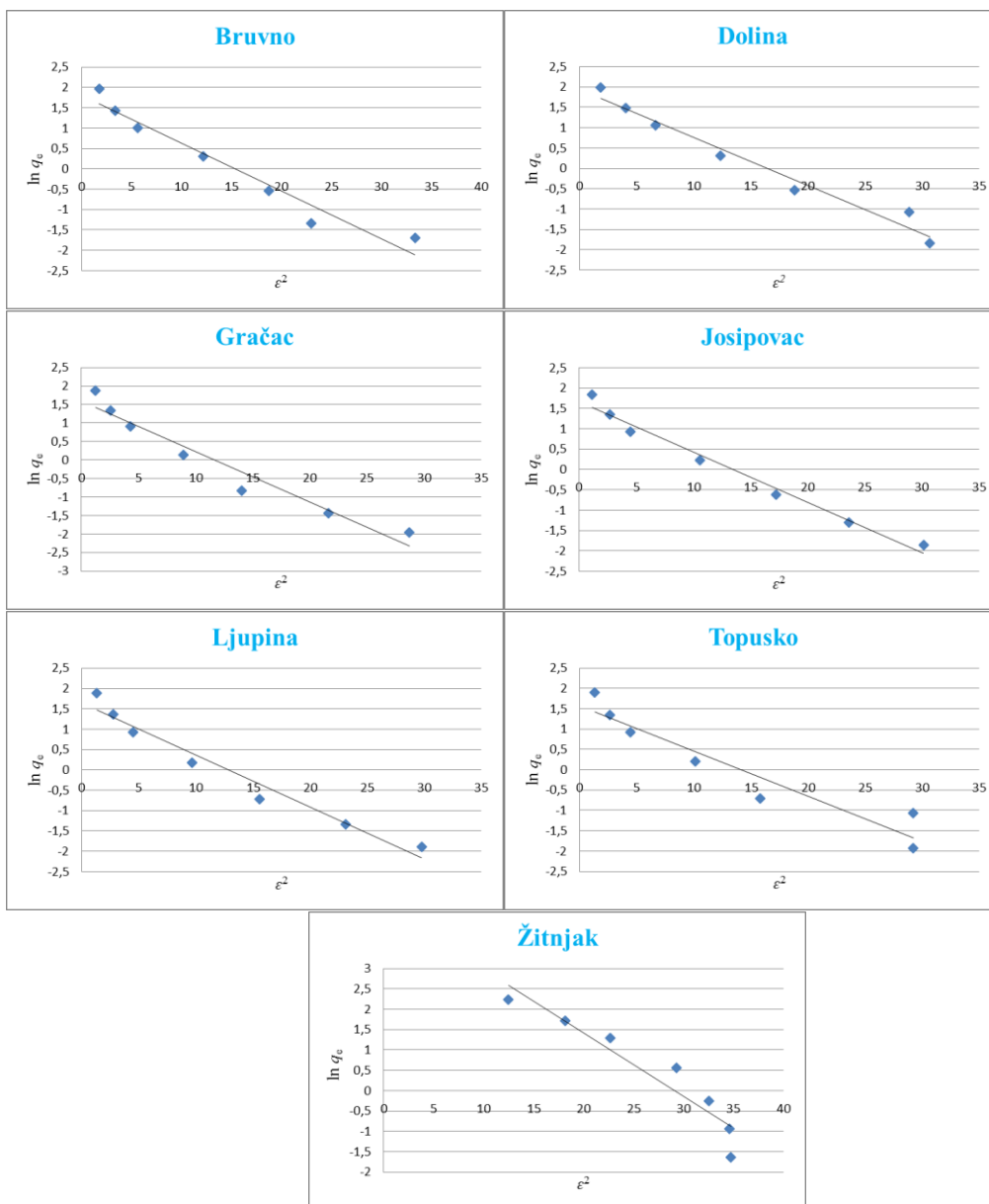
Ispitivana je sorpcija nitrofurantoina na 7 uzoraka tla prikupljenih na teritoriju Republike Hrvatske (Bruvno, Dolina, Gračac, Josipovac, Ljupina, Topusko i Žitnjak). Najvažnije je bilo odabrati odgovarajući omjer tlo/otopina za sorpciju koji jako ovisi o koeficijentu raspodjele nitrofurantoina, K_d , kao i o relativnom stupnju sorpcije. Koeficijent raspodjele nitrofurantoina opisuje omjer između nitrofurantoina sorbiranog na tlo u odnosu na njegovu ravnotežnu koncentraciju u otopini. Što se tiče stupnja sorpcije, najčešće se preferira da bude između 20 i 50 %, ali pod uvjetom da koncentracija bude dovoljno visoka kako bi se mogla mjeriti u vodenoj fazi. Literaturni podaci za nitrofurantoin nisu nam dostupni pa je teško pretpostaviti njegov afinitet prema ispitivanim tlima. Za početak se radi sigurnosti odabrao najmanji omjer tlo/otopina nitrofurantoina 1:2, što se pokazalo kao dobar izbor. Ukoliko bi se dogodilo da je sorpcija nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla jako velika, preostala količina nitrofurantoina u otopini bila bi mala. Iz tog razloga jako je važno da se uzorci snimaju na tekućinskom kromatografu visoke djelotvornosti (UHPLC) koji ima mogućnost detektiranja malih koncentracija. Dobiveni eksperimentalni podaci opisani su Freundlichovom i Dubinin–Radushkevichevom izotermom. Iz navedenih izoterma određeni su parametri koji su uspoređeni s fizikalno–kemijskim karakteristikama ispitivanih uzoraka tla. Ispitan je i utjecaj ionske jakosti na prethodno određene koeficijente sorpcije kao i promjena pH otopine nitrofurantoina i njezin utjecaj na sorpciju nitrofurantoina.



Slika 4.1. Prikaz linearnih sorpcijskih izotermi nitrofurantoina u 0,01 M CaCl_2 za ispitivana tla pri početnoj pH-vrijednosti



Slika 4.2. Prikaz Freundlichovih sorpcijskih izoterma nitrofurantoina u 0,01 M CaCl_2 za ispitivana tla pri početnoj pH-vrijednosti



Slika 4.3. Prikaz Dubinin–Radushkevich sorpcijskih izotermi nitrofurantoina u 0,01 M CaCl_2 za ispitivana tla pri početnoj pH vrijednosti

Na Slikama 4.1.–4.3. prikazane su linearne, Freundlichove i Dubinin–Radushkevicheve izoterme nitrofurantoina za ispitivana tla pri početnoj pH vrijednosti ($\text{pH}=6,4$). U Tablici 4.1. dani su parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih izotermi nitrofurantoina u 0,01 M otopini kalcijeva klorida, CaCl_2 .

Tablica 4.1. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih sorpcijskih izoterma nitrofurantoina u otopini 0,01 M kalcijeva klorida, CaCl₂ pri početnoj pH-vrijednosti

TLO	LINEARNA		FREUNDLICH			DUBININ - RADUSHKEVICH			
	K_D , mL/g	R^2	n	K_F , ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg) ^{1/n}	R^2	β , mol ² /kJ ²	q_m , $\mu\text{g/g}$	E , kJ/mol	R^2
Bruvno	5,395	0,9976	0,68	5,026	0,9759	0,1175	6,10	2,06	0,9517
Dolina	5,826	0,9964	0,67	5,907	0,9670	0,1185	7,01	2,05	0,9706
Gračac	3,918	0,9981	0,66	3,243	0,9907	0,1362	4,87	1,92	0,9468
Josipovac	3,634	0,9958	0,74	3,466	0,9763	0,1232	5,29	2,01	0,9814
Ljupina	4,160	0,9990	0,69	3,615	0,9913	0,1281	5,19	1,98	0,9622
Topusko	4,052	0,9964	0,75	3,533	0,9613	0,1108	4,77	2,12	0,9130
Žitnjak	43,055	0,9947	0,33	504,197	0,8578	0,1553	92,00	1,79	0,9013

Iz priloženih slika i tablice vidljivo je da nisu sva tri modela jednako prikladna za opis sorpcije nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla što se vidi iz vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 prikazanog u Tablici 4.1. Linearna izoterma je najjednostavniji model koji pokazuje afinitet molekula sorbata (nitrofurantoina) prema površini sorbenta (uzorci tla). Upravo su za taj model dobivene najviše vrijednosti regresijskog koeficijenta ($R^2 > 0,99$). Najmanje vrijednosti dobivene su kod Dubinin–Radushkevichevog modela sorpcijskih izoterma ($R^2 \sim 0,94$). Vrijednosti regresijskog koeficijenta kod Freundlichovog modela su $> 0,97$ uz iznimku tla Žitnjak čiji regresijski koeficijent iznosi 0,86.

Dvoparametarski Freundlichov model izoterma koristi se za sorpciju na heterogenim površinama uz ujednačenu raspodjelu energije. Pomoću dobivenih jednadžbi, iz nagiba lineariziranog oblika Freundlichove izoterme dobivene su vrijednosti parametara adsorpcije, n . Vrijednosti parametara n za sva tla iznose manje od 1 iz čega se može zaključiti da se smanjenjem koncentracije, smanjuje afinitet sorpcije molekula nitrofurantoina na površinu ovih tla. Razlog tome su sve slabije slobodne vezne energije između nitrofurantoina i tla te popunjena vezna mjesta. Kapacitet sorpcije, K_F , kreće se u rasponu od 3,243–504,197 ($\mu\text{g/g}$)(mL/ μg)^{1/n} za ispitivana tla. Preciznije, vrijednosti su relativno niske za sva tla osim za tlo Žitnjak koji ima izrazito veliku vrijednost koeficijenta sorpcije što ukazuje na jaku sorpciju nitrofurantoina na Žitnjak.

Dvoparametarski Dubinin–Radushkevichev model izoterma koristi se za opis mehanizma sorpcije Gaussovom raspodjelom energije na heterogenoj površini. Pomoću dobivenih

jednadžbi, iz odsječka i nagiba pravca lineariziranog oblika Dubinin–Radushkevicheve izoterme dobiveni su parametri izoterme q_m i β . Parametar q_m ($\mu\text{g/g}$) predstavlja teoretski kapacitet zasićenja dok se parametar β (mol^2/kJ^2) odnosi na konstantu energije sorpcije. Pomoću konstante energije sorpcije, β , može se izračunati slobodna energija sorpcije, E (kJ/mol) koja nam daje informaciju o mehanizmu sorpcije odnosno o tome radi li se o fizikalnoj, kemijskoj ili ionskoj sorpciji. Vrijednosti parametra energije sorpcije kreću se u rasponu od 1,79–2,12 kJ/mol što ukazuje na fizikalnu prirodu sorpcije nitrofurantoina na ispitivana tla jer je $E < 8 \text{ kJ/mol}$.

Vrijednosti koeficijenta raspodjele, K_d za ispitivana tla nalaze se u rasponu od 3,634–43,055 mL/g . Većina tla imaju slične vrijednosti koeficijenta raspodjele nitrofurantoina zbog sličnih fizikalno–kemijskih karakteristika kao npr. Gračac i Josipovac (3,918 i 3,634 mL/g), Ljupina i Topusko (4,160 i 4,052 mL/g) te Bruvno i Dolina (5,395 i 5,826 mL/g). Iznimka je ponovno tlo Žitnjak koje ima veliku vrijednost koeficijenta raspodjele (43,055 mL/g) iz čega zaključujemo da se radi o jakoj sorpciji nitrofurantoina na Žitnjak. Jačina sorpcije nitrofurantoina na ispitivana tla u relaciji je s njihovim fizikalno–kemijskim karakteristikama.

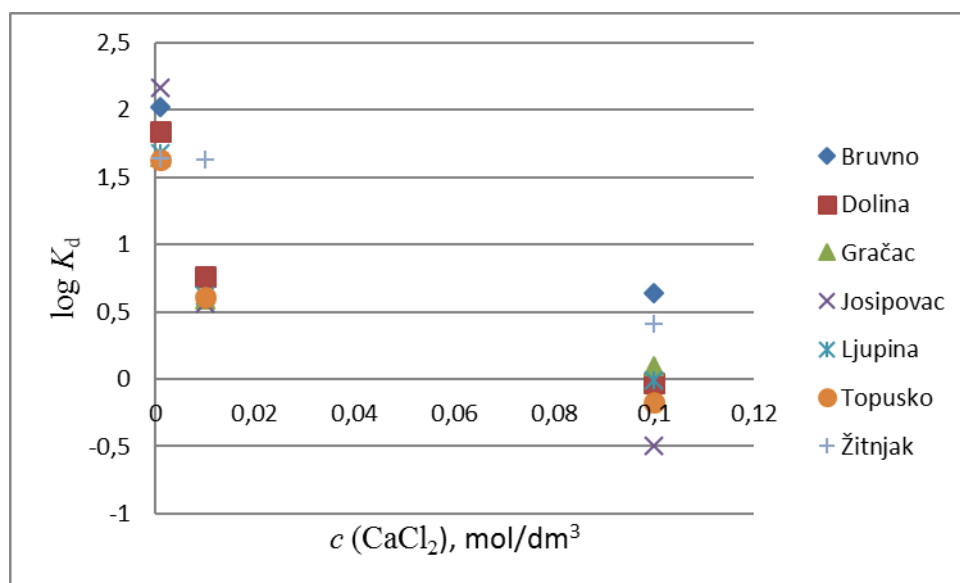
Od 7 ispitivanih tla, tlo Žitnjak ima najveći udio humusa (12,8 %), posjeduje i do nekoliko desetaka puta veću količinu karbonata (330,0 g/kg) te pripada izrazito humoznim tlima. Kako uz sve navedeno ima i najveću vrijednost koeficijenta raspodjele (43,055 mL/g) zaključujemo da tlo Žitnjak s obzirom na svoje fizikalno–kemijske karakteristike ima i potencijala za to.

Pomoću izmjerenih vrijednosti pH tla u 0,01 M otopini kalcijeva karbonata, CaCl_2 , možemo zaključiti o kakvoj je vrsti tla riječ. Tla Ljupina i Josipovac s pH vrijednostima 5,75 i 6,00 pripadaju kiselim tlima, a ostala tla s pH-vrijednostima 6,37, 6,51, 6,58, 7,09 i 7,25 neutralnim tlima. Tlo Gračac, kao tlo koje ima najveću pH-vrijednost (7,25), nema najmanju vrijednost koeficijenta raspodjele.

Mjerenjem specifične provodnosti procjenjuje se ukupna mineralizacija tla, kao posljedica prisutnih topljivih soli u tlu. Iz dobivenih rezultata vidljivo je da najveću provodnost ima tlo Topusko (196,00 $\mu\text{S/cm}$). Slijede ga Dolina, Josipovac, Bruvno, Ljupina i Gračac, a najmanju provodnost ima tlo Žitnjak (2,90 $\mu\text{S/cm}$). Zaključujemo da uzorak tla Žitnjak sadrži puno manje koncentracije otopljenih soli od ostalih uzoraka tla.

Tlo Josipovac sadrži najveće koncentracije željeza, bakra i cinka. Kod tla Topusko prevladava mangan dok je u svim ostalim tlima željezo najzastupljeniji mikroelement što i je karakteristika tla s područja Hrvatske. S obzirom da mobilnost željeza raste smanjenjem pH-vrijednosti, vidljivo je da najveću mobilnost željezo postiže kod tla Gračac.

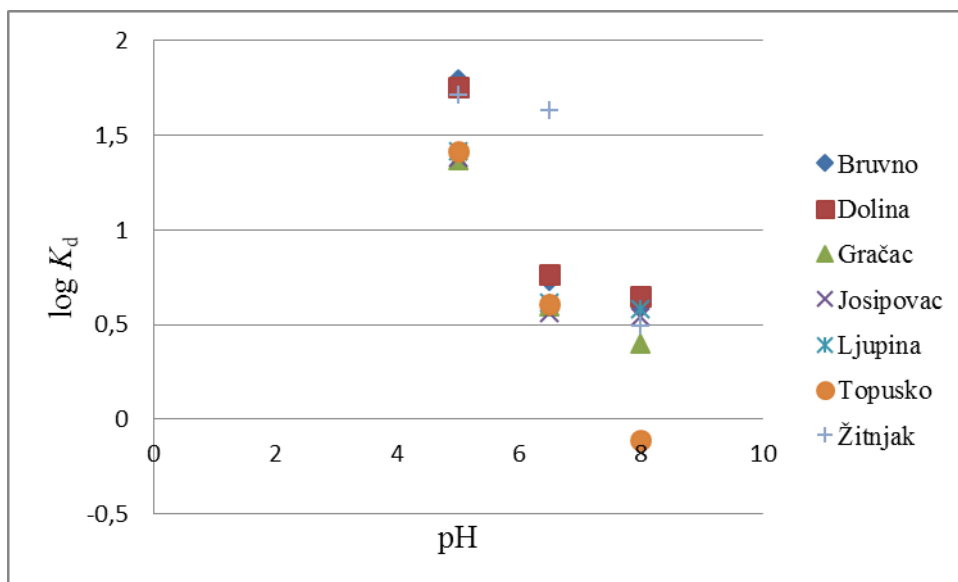
Iako su sva prethodno opisana ispitivanja sorpcije nitrofurantoina na tla provedena u prisutnosti 0,01 M otopine kalcijeva klorida, CaCl_2 , napravljeni su i eksperimenti u prisutnosti 0,1 M i 0,001 M CaCl_2 s ciljem ispitivanja utjecaja ionske jakosti na prethodno određene koeficijente sorpcije. Dakle, rezultati dobiveni za 0,01 M CaCl_2 uspoređeni su s onima u 0,1 M i 0,001 M CaCl_2 . Na Slici 4.4. grafički su prikazani rezultati tog ispitivanja.



Slika 4.4. Učinak ionske jakosti na sorpciju nitrofurantoina na ispitivana tla

Pomoću logaritamske vrijednosti koeficijenta sorpcije, K_d prikazan je učinak ionske jakosti na sorpciju nitrofurantoina na ispitivana tla. Iz grafičkog prikaza vidljiva je ovisnost sorpcije nitrofurantoina na ispitivana tla o ionskoj jakosti. Drugim riječima, porastom koncentracije otopine CaCl_2 , odnosno porastom ionske jakosti smanjuje se kapacitet sorpcije odnosno broj sorbiranih molekula nitrofurantoina na površini tla. U Prilogu 7.2. vidljivo je da su za 0,001 M otopinu kalcijeva klorida, CaCl_2 (otopinu najmanje ionske jakosti) dobivene najviše vrijednosti koeficijenta sorpcije, relativnog sorpcijskog kapaciteta (K_F) i teoretskog kapaciteta zasićenja (q_m).

U drugom slučaju, uspoređivali su se rezultati eksperimenata provedenih u 0,01 M otopini kalcijeva klorida, CaCl_2 pri normalnoj pH-vrijednosti otopine nitrofurantoina koja je iznosila 6,4 s rezultatima dobivenim pri vrijednostima 5,0 i 8,0. Dakle, ispitivao se utjecaj pH-vrijednosti na sorpciju nitrofurantoina na ispitivana tla. Na Slici 4.5. grafički su prikazani rezultati tog ispitivanja.



Slika 4.5. Utjecaj pH na sorpciju nitrofurantoina na ispitivana tla

Pomoću logaritamske vrijednosti koeficijenta sorpcije, K_d prikazan je učinak pH-vrijednosti na sorpciju nitrofurantoina na ispitivana tla. Iz grafičkog prikaza vidljiva je ovisnost sorpcije nitrofurantoina na ispitivana tla o pH-vrijednosti. Drugim riječima, porastom pH-vrijednosti smanjuje se kapacitet sorpcije odnosno broj sorbiranih molekula nitrofurantoina na površini tla. Iz Priloga 7.3. i 7.4. vidljivo je da su najmanji koeficijenti raspodjele dobiveni za $\text{pH}=8,0$, a najviši za $\text{pH}=5,0$.

Termodinamički parametri sorpcije također su bitni pokazatelji mehanizma sorpcije nitrofurantoina na ispitivana tla. Standardna slobodna Gibbsova energija izračunata je prema jednadžbi:

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

pri čemu je R opća plinska konstanta i iznosi 8,314 J/K mol, T temperatura (K), a K_d koeficijent sorpcije dobiven pomoću jednadžbe pravca iz nagiba linearne izoterme. Dobiveni podaci dani su u Tablicama 4.2. i 4.3.

Tablica 4.2. Standardna slobodna Gibbsova energija za različite koncentracije otopine CaCl₂

TLO	ΔG° , kJ/mol		
	0,001 M	0,01 M	0,1 M
Bruvno	-11,530	-4,176	-3,670
Dolina	-10,477	-4,366	0,167
Gračac	-9,414	-3,383	-0,547
Josipovac	-12,330	-3,197	2,800
Ljupina	-9,586	-3,532	0,063
Topusko	-9,315	-3,467	0,977
Žitnjak	-9,362	-9,322	-2,319

Tablica 4.3. Standardna slobodna Gibbsova energija za različite pH vrijednosti otopine nitrofurantoina

TLO	ΔG° , kJ/mol		
	pH=5,0	pH=6,4	pH=8,0
Bruvno	-10,227	-4,176	-3,425
Dolina	-10,015	-4,366	-3,698
Gračac	-7,811	-3,383	-2,291
Josipovac	-7,869	-3,197	-3,089
Ljupina	-8,065	-3,532	-3,340
Topusko	-8,061	-3,467	0,619
Žitnjak	-9,766	-9,322	-2,822

Standardna slobodna Gibbsova energija, ΔG° kod većine koncentracija otopine CaCl₂ je negativna što pokazuje da je sorpcija nitrofurantoina na ispitivana tla spontan proces. Iznimke se javljaju kod koncentracije 0,1 M CaCl₂ za tla Dolina, Josipovac, Ljupina i Topusko gdje su

vidljive pozitivne vrijednosti slobodne Gibbsove energije, ΔG° . Vrijednosti slobodne Gibbsove energije, ΔG° rastu porastom koncentracija CaCl_2 od 0,001–0,1 M.

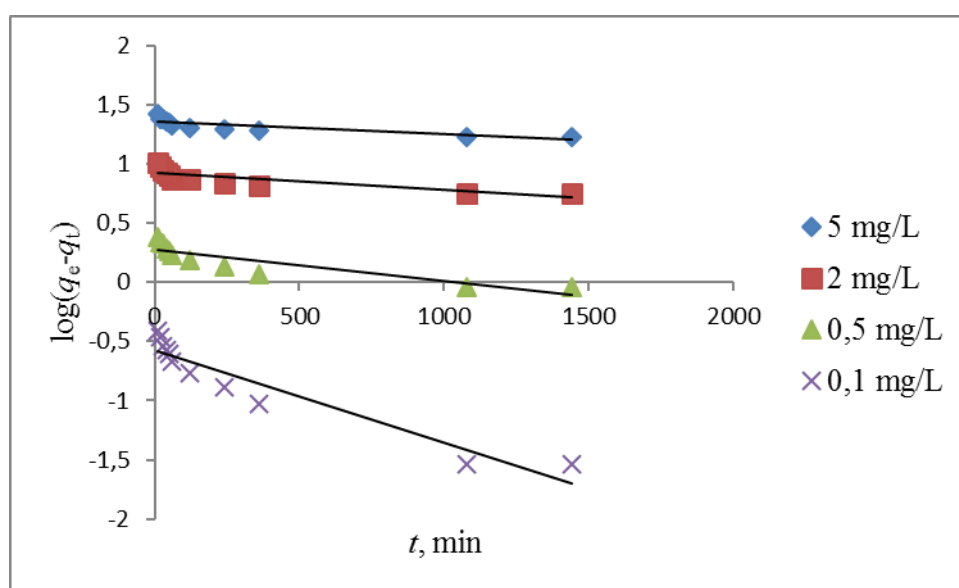
Isti trend primjećen je i pri ispitivanim pH-vrijednostima. Naime, standardna slobodna Gibbsova energija, ΔG° pri svim pH-vrijednostima otopine nitrofurantoina je negativna što pokazuje da je sorpcija nitrofurantoina na ispitivana tla spontan proces. Iznimka se javlja kod pH=8,0 za tlo Topusko gdje je vidljiva pozitivna vrijednost slobodne Gibbsove energije, ΔG° . Vrijednosti slobodne Gibbsove energije, ΔG° rastu porastom pH-vrijednosti.

Iz svih eksperimentalno dobivenih rezultata vidljivo je da je proces sorpcije nitrofurantoina na tlo iznimno složen proces koji ovisi o nizu faktora kao npr. o fizikalno–kemijskim karakteristikama tla, ali i o fizikalno–kemijskim karakteristikama nitrofurantoina.

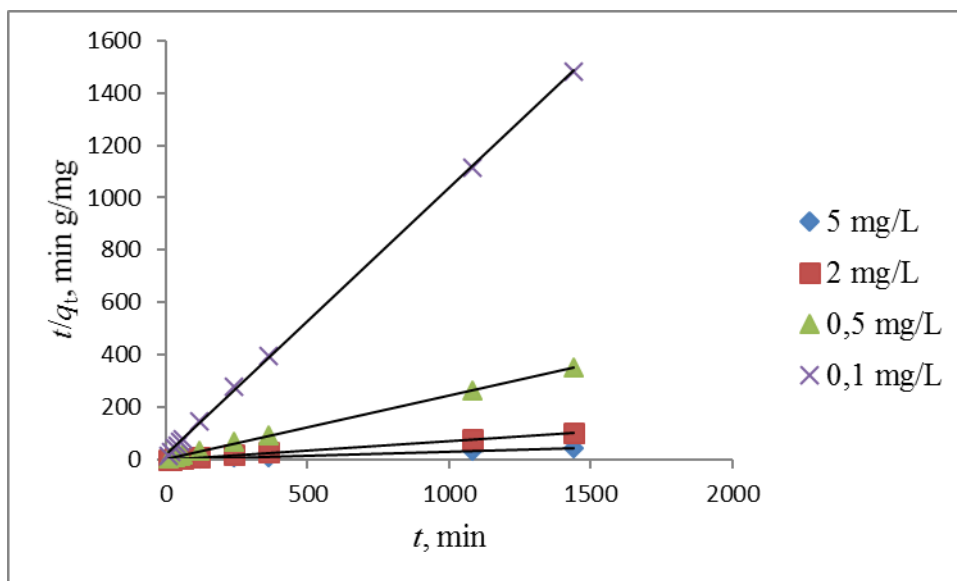
4.2. Kinetika sorpcije

Da bi se ispitala kinetika sorpcije, kao referentni uzorak uzeto je tlo Josipovac. Tlo Josipovac ima vrlo visoku vrijednost specifične provodnosti, koncentracije otopljenih soli (TDS) te gotovo najviši sadržaj humusa. Vrijednost specifične provodnosti tla Josipovac iznosi $144,3 \mu\text{S}/\text{cm}$ što govori o vrlo velikoj koncentraciji otopljenih soli (kationa i aniona, $\text{TDS}=92,40 \text{ mg}/\text{L}$). Također, tlo Josipovac ističe se sadržajem humusa od 11,59 %.

Kinetička analiza sorpcije nitrofurantoina na tlo Josipovac prikazana je na Slikama 4.6. i 4.7.



Slika 4.6. Grafički prikaz pseudokinetičkog modela 1. reda za tlo Josipovac za koncentracije 0,1, 0,5, 2 i 5 mg/L



Slika 4.7. Grafički prikaz pseudokinetičkog modela 2. reda za tlo Josipovac za koncentracije 0,1, 0,5, 2 i 5 mg/L

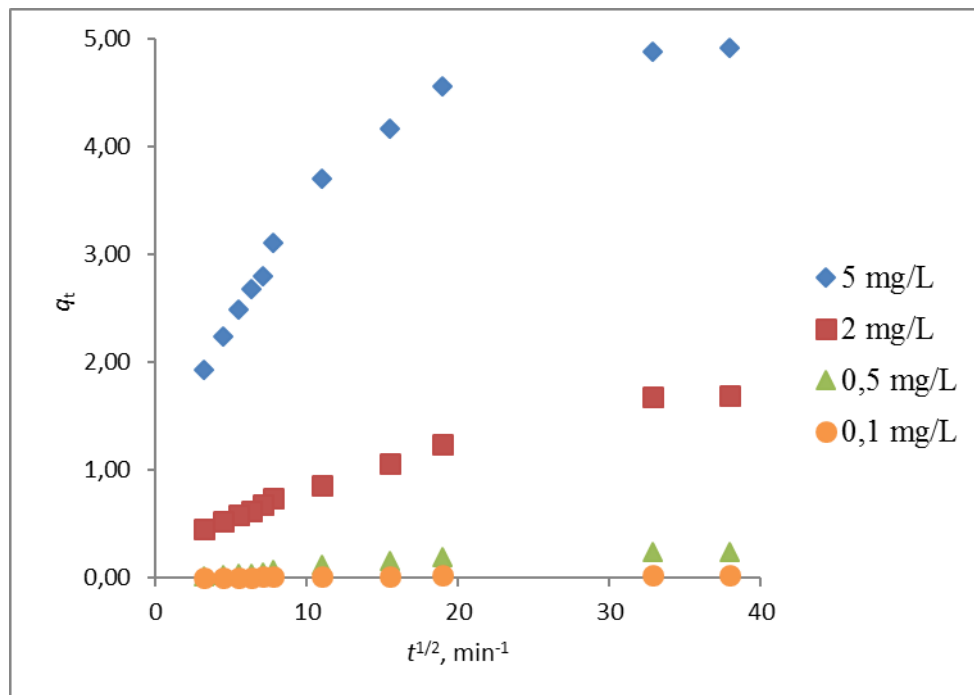
U Tablici 4.4. dani su parametri sorpcije pseudokinetičkog modela prvog i drugog reda.

Tablica 4.4. Parametri pseudokinetičkog modela prvog i drugog reda za tlo Josipovac

	mg/L	Pseudokinetički model 1. reda				Pseudokinetički model 2. reda		
		$q_{e,exp}$ μg/g	$q_{e,calc}$ μg/g	R^2	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$ μg/g	R^2	k_2 (g/μg min)
Josipovac	5	33,10	22,65	0,6860	$2,303 \cdot 10^{-4}$	33,33	0,9998	$2,640 \cdot 10^{-3}$
	2	14,32	8,34	0,6745	$2,303 \cdot 10^{-4}$	14,41	0,9998	$5,877 \cdot 10^{-3}$
	0,5	4,10	1,90	0,7804	$6,909 \cdot 10^{-4}$	4,14	0,9997	$1,444 \cdot 10^{-2}$
	0,1	0,97	0,27	0,9073	$1,842 \cdot 10^{-3}$	0,98	0,9997	$6,263 \cdot 10^{-2}$

Iz Slika 4.6. i 4.7. vidljivo je da pseudokinetički model 2. reda daje puno bolje preklapanje s eksperimentalnim podacima te daje i bolji opis kinetike sorpcije nitrofurantoina na tlo Josipovac. Također, i vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 koji za sve koncentracije iznosi skoro pa 1 potvrđuju navedeni zaključak da je pseudokinetički model 2. reda puno prikladniji. Slaganje između $q_{e,calc}$ i $q_{e,exp}$ puno je bolje za pseudokinetički model 2. reda.

Osim kinetike sorpcije, ispitana je i desorpcija odnosno kinetika desorpcije s ciljem utvrđivanja potencijalne mobilnosti nitrofurantoina u tlu. Naime, određivanjem desorpcije može se vidjeti da li je neko zagađivalo reverzibilno ili ireverzibilno vezano za tlo te u kojem se vremenu i kojoj količini desorbira sa tla što značajno utječe na njegovo ponašanje i sudbinu u okolišu. Dobiveni podaci ove serije eksperimenata također su analizirani kinetičkim modelima i to prvenstveno modelom unutarfazne difuzije.



Slika 4.8. Model unutarfazne difuzije desorpcije nitrofurantoina na tlo Josipovac pri koncentracijama 0,1, 0,5, 2 i 5 mg/L

Unutarfazna se difuzija sastoji od istovremene adsorpcije na površinskim slojevima te mikroporozne i makroporozne difuzije. Ukoliko je ovisnost q_t o $t^{1/2}$ linearna, unutarfazna difuzija predstavlja korak koji određuje brzinu reakcije. Iz prethodne slike vidljivo je da za tlo Josipovac smanjenjem koncentracije linearnost raste. Drugim riječima, pri nižim koncentracijama desorbirat će se više nitrofurantoina. Da je ravnoteža postignuta, vidljivo nam je iz formiranja platoa.

5. ZAKLJUČAK

Ispitivanje sorpcije nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla od izrazito je velike važnosti zbog transporta i ponašanja ove tvari u okolišu. Ispitana je sorpcija nitrofurantoina na 7 uzoraka tla prikupljenih s područja Republike Hrvatske, utjecaj ionske jakosti na stupanj sorpcije, utjecaj promjene pH-vrijednosti na sorpciju nitrofurantoina te sama kinetika procesa sorpcije i desorpcije. Osim toga primijećena je ovisnost dobivenih koeficijenata sorpcije nitrofurantoina o fizikalno–kemijskim karakteristikama tla. Na temelju provedenih eksperimenata doneseni su sljedeći zaključci:

- Sva tri modela sorpcijskih izoterma nisu jednako prikladna za opis sorpcije nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla. Najviše vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 dobivene su za linearnu izotermu ($R^2 > 0,99$) te se može zaključiti da linearna izoterma najbolje opisuje eksperimentalne podatke. Najmanje vrijednosti dobivene su kod Dubinin–Radushkevichevog modela sorpcijskih izoterma ($R^2 \sim 0,94$). Vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 kod Freundlichovog modela su $> 0,97$.
- Najveća vrijednost koeficijenta raspodjele dobivena je za tlo Žitnjak ($K_d = 43,055$ mL/g) što upućuje na jaku sorpciju između nitrofurantoina i toga tla. Najmanju vrijednost koeficijenta raspodjele ima tlo Josipovac ($K_d = 3,634$ mL/g) što upućuje na mogućnost ispiranja nitrofurantoina sa spomenutog uzorka tla.
- Vrijednosti parametara n za sva tla iznose manje od 1 iz čega se može zaključiti da se smanjenjem koncentracije, smanjuje afinitet sorpcije molekula nitrofurantoina na površinu ovih tla. Razlog tome su sve slabije slobodne vezne energije između nitrofurantoina i tla te popunjena vezna mjesta.
- Vrijednost kapaciteta sorpcije, K_F , za ispitivana tla kreće se u rasponu od 3,243–504,197 ($\mu\text{g/g}$) ($\text{mL}/\mu\text{g}$)^{1/n}. Drugim riječima, vrijednosti su relativno niske za sva tla osim za tlo Žitnjak. Veće vrijednosti koeficijenta sorpcije ukazuju na jaču sorpciju nitrofurantoina na ispitivane uzorke tla.
- Sorpcija nitrofurantoina na ispitivana tla je fizikalni proces jer je $E < 8$ kJ/mol. Točnije, vrijednosti parametra energije sorpcije kreću se u rasponu od 1,79–2,12 kJ/mol.

- Najveći udio karbonata posjeduje tlo Žitnjak (330,0 g/kg), a najmanji tlo Josipovac (0,003 g/kg). Tlo Žitnjak osim najvećeg udjela karbonata sadrži i najveći udio humusa. Te njegove fizikalno–kemijske karakteristike doprinose najvećoj vrijednosti koeficijenta raspodjele (43,055 mL/g).
- Najveću pH-vrijednost ima tlo Gračac (7,25) i unatoč tome pripada neutralnim tlima. Osim njega, neutralnim tlima pripadaju i tla Bruvno, Topusko, Žitnjak i Dolina. Tla Ljupina i Josipovac s pH vrijednostima 5,75 i 6,00 pripadaju kiselim tlima.
- Vrijednosti specifične provodnosti tla se za većinu tla kreću u istom rasponu od 111,90–196,00 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Iznimke su tlo Gračac s vrijednošću specifične provodnosti (44,60 $\mu\text{S}/\text{cm}$) te tlo Žitnjak s iznimno malom vrijednošću specifične provodnosti (2,90 $\mu\text{S}/\text{cm}$).
- Željezo je najzastupljeniji mikroelement kod svih uzoraka tla uz iznimku tla Topusko kod kojeg mangan preuzima ulogu najzastupljenijeg elementa. Najveće koncentracije željeza, bakra i cinka sadrži tlo Josipovac.
- Koeficijent sorpcije nitrofurantoina smanjuje se porastom ionske jakosti te su najmanje vrijednosti dobivene u 0,1 M otopini kalcijeva klorida, CaCl_2 .
- Koeficijent sorpcije nitrofurantoina smanjuje se porastom pH-vrijednosti. Najviše vrijednosti dobivene su za pH=5,0, a najmanje za pH=8,0.
- Sorpcija nitrofurantoina na ispitivana tla je spontan proces jer je standardna slobodna Gibbsova energija, ΔG° kod većine koncentracija otopine CaCl_2 negativna. Vrijednosti slobodne Gibbsove energije, ΔG° rastu porastom koncentracija CaCl_2 od 0,001–0,1 M.
- Sorpcija nitrofurantoina na ispitivana tla je spontan proces jer je standardna slobodna Gibbsova energija, ΔG° pri svim pH-vrijednostima otopine nitrofurantoina negativna. Vrijednosti slobodne Gibbsove energije, ΔG° rastu porastom pH-vrijednosti.

- Ispitivanjem kinetike sorpcije nitrofurantoina vidljivo je da pseudokinetički model 2. reda daje puno bolje preklapanje s eksperimentalnim podacima nego pseudokinetički model 1. reda. Također, i vrijednosti regresijskog koeficijenta, R^2 potvrđuju navedeni zaključak da je pseudokinetički model 2. reda puno prikladniji.
- Iz posljednje izvedenog eksperimenta jasno je da će se više nitrofurantoina desorbirati pri nižim koncentracijama. Također, na grafu ovisnosti q_t o $t^{1/2}$ vidljivo je djelomično uspostavljanje ravnoteže.

6. LITERATURA

- [1] K. Kümmerer: Pharmaceuticals in the Environment Sources, Fate, Effects and Risks, Springer, Second edition, 2004., str. 3.
- [2] Skupina autora, Analitika okoliša, ur. M. Kaštelan-Macan i M. Petrović, HINUS i Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb 2013., str. 75.
- [3] Antibiotici,
<http://www.romanadekic.com/antibiotici.php> (pristup lipanj 2017.)
- [4] Antibiotici,
<http://arhiva.medri.uniri.hr/jeka/antibiotici.html> (pristup lipanj 2017.)
- [5] Antibiotici,
http://www.emedicinehealth.com/antibiotics/page2_em.htm#types_of_antibiotics (pristup lipanj 2017.)
- [6] Klasifikacija antibiotika,
http://www.bionet-skola.com/w/Antibiotici#Klasifikacija_antibiotika (pristup lipanj 2017.)
- [7] Antibiotici,
<https://patient.info/health/antibiotics-leaflet> (pristup lipanj 2017.)
- [8] Nitrofurani,
<http://medical-dictionary.thefreedictionary.com/nitrofurantoin> (pristup lipanj 2017.)
- [9] N.-N. Du, M.-M. Chen, L.-Q. Sheng, S.-S. Chen, H.-J. Xu, Z.-D. Liu, C.-F. Song, R. Qia, Determination of nitrofurantoin metabolites in shrimp by high performance liquid chromatography with fluorescence detection and liquid chromatography–tandem mass spectrometry using a new derivatization reagent, J.Chromatogr. A **1327** (2014) 90– 96.
- [10] Opća formula nitrofurana,
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/11865#section=Top> (pristup lipanj 2017.)
- [11] Slojevi tla,
<https://www.google.hr/search?hl=bs&biw=1366&bih=662&tbm=isch&q=tlo+slojevi&sa=X&ved=0ahUKEwiT65aflt3UAhXEcRQKHVPxAr4QhyYIIQ#imgrc=29ijVHS0-1X2bM>
(pristup lipanj 2017.)
- [12] I. Kišić, Sanacija onečišćenog tla, Agronomski fakultet Sveučilišta u Zagrebu, Zagreb 2012., str. 16 – 22.
- [13] T. Sofilić, Interna skripta iz Onečišćenje i zaštita tla, Metalurški fakultet, Sisak 2014., str. 24 – 27.
- [14] R.P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend, D.M. Imboden, Sorption I: General introduction and sorption processes involving organic matter, Environmental Organic Chemistry, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., 2013., str. 275 – 283.
- [15] K. Košutić, Zbirka nastavnih tekstova za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije dodiplomskog studija, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016., str. 88 – 99.

- [16] J. Macan, D. Dolar, I. Brnardić, Interna skripta za studente Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016., str. 44.
- [17] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Insights into the modeling of adsorption isotherms systems, Chemical Engineering Journal 156, 2009., str. 3 – 5.
- [18] K. YoungKeun, L. SungJin, H. ManHye, C. JaeYoung, Sorption characteristics of oxytetracycline, amoxicillin, and sulfathiazole in two different soil types, Geoderma 185 – 186 (2012) 97 – 101.
- [19] K.M. Doretto, S. Rath, Sorption of sulfadiazine on Brazilian soils, Chemosphere 90 (2013) 2027 – 2034.
- [20] U.A. Guler, M. Sarioglu, Removal of tetracycline from wastewater using pumice stone: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Journal of Environmental Health Science and Engineering 12:79 (2014) 1-11.
- [21] Y. Peng Teoh, M. Ali Khan, T. S.Y. Choong, Kinetic and isotherm studies for lead adsorption from aqueous phase on carbon coated monolith, Chemical Engineering Journal 217 (2013) 248 – 255.
- [22] Fizikalno-kemijska svojstva nitrofurantoina,
http://pharmacopeia.cn/v29240/usp29nf24s0_m56770.html (pristup lipanj 2017.)
- [23] Fizikalno-kemijska svojstva nitrofurantoina,
<https://www.drugbank.ca/drugs/DB00698> (pristup lipanj 2017.)
- [24] Bruvno,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Bruvno> (pristup lipanj 2017.)
- [25] Dolina,
[https://hr.wikipedia.org/wiki/Dolina_\(Vrbje\)](https://hr.wikipedia.org/wiki/Dolina_(Vrbje)) (pristup lipanj 2017.)
- [26] Gračac,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Gra%C4%8Dac> (pristup lipanj 2017.)
- [27] Josipovac,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Josipovac> (pristup lipanj 2017.)
- [28] Ljupina,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Ljupina> (pristup lipanj 2017.)
- [29] Topusko,
<https://hr.wikipedia.org/wiki/Topusko> (pristup lipanj 2017.)
- [30] Žitnjak,
https://hr.wikipedia.org/wiki/Pe%C5%A1%C4%8Denica_-_%C5%BDitnjak
(pristup lipanj 2017.)
- [31] A. Glavač, Utjecaj pH na sorpciju albendazola, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2016.

[32] D. Blažek, Sorpcija sulfametazina na prirodna tla, završni rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2013.

[33] Analitička vaga,

<http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=analiti%C4%8Dka+vaga> (pristup lipanj 2017.)

[34] Analitička vaga,

<https://www.google.hr/search?q=analiti%C4%8Dka+vaga&client=firefox-b-ab&tbm=isch&tbo=u&source=univ&sa=X&ved=0ahUKEwj7mLfwrUUAhXsF5oKHbWhAPAQsAQIMg&biw=2048&bih=1051#imgrc=w0H2ewpk04zt0M>: (pristup lipanj 2017.)

[35] pH-metar,

<http://glossary.periodni.com/rjecnik.php?hr=pH-metar> (pristup lipanj 2017.)

[36] Centrifuga,

<http://glossary.periodni.com/glosar.php?hr=centrifuga> (pristup lipanj 2017.)

7. PRILOZI

Prilog 7.1. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih sorpcijskih izoterma nitrofurantoina u otopini 0,1 M kalcijeva klorida, CaCl₂ pri početnoj pH-vrijednosti

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	4,398	0,9904	0,53	3,670	0,9693	0,1454	4,81	1,85	0,9511
Dolina	0,935	0,9939	0,69	0,537	0,9387	0,1175	0,96	2,06	0,6946
Gračac	1,247	0,9949	0,62	0,665	0,9245	0,1301	1,19	1,96	0,7032
Josipovac	0,323	0,9917	0,93	0,253	0,9715	0,0916	0,45	2,34	0,7037
Ljupina	0,975	0,9919	0,71	0,573	0,9751	0,1164	1,04	2,07	0,7549
Topusko	0,674	0,9902	0,78	0,433	0,9546	0,1062	0,78	2,17	0,7107
Žitnjak	2,550	0,9934	0,56	1,546	0,9510	0,1380	2,26	1,90	0,7969

Prilog 7.2. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih sorpcijskih izoterma nitrofurantoina u otopini 0,001 M kalcijeva klorida, CaCl₂ pri početnoj pH-vrijednosti

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	104,98	0,9962	0,12	$3,68 \cdot 10^7$	0,6197	0,0362	3,38	3,72	0,9464
Dolina	68,64	0,9903	0,15	$5,11 \cdot 10^5$	0,6994	0,3281	6443,97	1,23	0,7538
Gračac	44,68	0,9892	0,22	$6,02 \cdot 10^3$	0,5664	0,2354	483,77	1,46	0,6171
Josipovac	144,99	0,9917	0,12	$2,65 \cdot 10^7$	0,8598	0,3685	56387,34	1,16	0,8838
Ljupina	47,90	0,9898	0,20	$1,13 \cdot 10^4$	0,8014	0,2541	599,02	1,40	0,8599
Topusko	42,94	0,9936	0,25	$2,50 \cdot 10^3$	0,6950	0,2041	255,37	1,57	0,7512
Žitnjak	43,76	0,9847	0,19	$1,23 \cdot 10^4$	0,8273	0,2825	715,73	1,33	0,8996

Prilog 7.3. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M kalcijeva klorida, CaCl₂ za pH=5,0 otopine nitrofurantoina

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	62,04	0,9936	1,10	52,35	0,9922	0,0185	10,83	5,20	0,9658
Dolina	56,95	0,9927	1,34	30,11	0,9636	0,0131	7,00	6,18	0,8798
Gračac	23,40	0,9916	1,32	12,92	0,9401	0,0162	4,47	5,56	0,7942
Josipovac	23,95	0,9923	1,12	16,50	0,9606	0,0212	5,19	4,86	0,8276
Ljupina	25,92	0,9923	1,86	8,26	0,8323	0,0081	3,09	7,86	0,6260
Topusko	25,88	0,9955	1,25	14,36	0,9135	0,0166	4,37	5,49	0,7473
Žitnjak	51,50	0,9912	1,32	30,99	0,9807	0,0145	8,23	5,87	0,9416

Prilog 7.4. Parametri linearnih, Freundlichovih i Dubinin–Radushkevichevih sorpcijskih izoterma u otopini 0,01 M kalcijeva klorida, CaCl₂ za pH=8,0 otopine nitrofurantoina

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	3,985	0,9936	3,48	2,565	0,7672	0,0033	1,75	12,31	0,4736
Dolina	4,448	0,9969	1,53	4,196	0,9756	0,0202	2,93	4,98	0,7897
Gračac	2,521	0,9974	1,90	2,681	0,9295	0,0135	2,03	6,09	0,6352
Josipovac	3,479	0,9943	1,79	3,391	0,9205	0,0134	2,38	6,11	0,6470
Ljupina	3,850	0,9914	1,66	2,861	0,8721	0,0160	1,99	5,59	0,5839
Topusko	0,779	0,9920	2,79	1,281	0,9027	0,0091	1,15	7,41	0,5896
Žitnjak	3,124	0,9947	2,08	2,630	0,8231	0,0091	1,73	7,41	0,4838

8. ŽIVOTOPIS

████████████████████ Osnovnoškolsko obrazovanje završavam u Osnovnoj školi Bartola Kašića. Paralelno pohađam i Osnovnu muzičku školu „Glazbeno učilište Elly Bašić“. 2008. godine upisujem srednju muzičku školu „Glazbeno učilište Elly Bašić“, a 2009. Gimnaziju Tituša Brezovačkog. Od akademske godine 2013./2014. pohađam Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu, sveučilišni preddiplomski studij Kemijsko inženjerstvo. Tijekom treće godine studija postajem demonstrator na kolegijima Analitička kemija II, Upravljanje kvalitetom i Analitička kemija. Praksu odrađujem u Zavodu za javno zdravstvo na Odjelu za predmete opće uporabe.

Od stranih jezika koristim se osnovama engleskog i njemačkog jezika. Od računalnih programa služim se *Microsoft Word*, *Excel*, *Power Point* programom te koristim osnove programa *Matlab*.