

Procesi koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu

Rada Đurović

*Institut za pesticide i zaštitu životne sredine, Banatska 31b, 11080 Beograd, Srbija
(Rada.Djurovic@pestring.org.rs)*

*Primljen: 3. marta 2011.
Prihvaćen: 4. aprila 2011.*

REZIME

Pesticidi su neizostavni deo životne sredine, jer se usled intenzivne primene njihovi ostaci često detektuju u prirodi, naročito u zemljištu. Bez obzira na koji način dospeju u zemljište, njihova dalja sudbina će zavisi od mnoštva faktora. Uzimajući u obzir složenost interakcija pesticida i zemljišta, kao i činjenicu da je intenzitet interakcija istog jedinjenja sa različitim zemljištima različit, sve su brojnija ispitivanja uticaja najvažnijih zemljišnih parametara u pomenutim interakcijama.

U ovom radu su predstavljeni procesi koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu, kao i faktori koji utiču na te procese. Poseban osvrt je stavljen na adsorpcione procese, s obzirom da oni određuju koncentraciju slobodne frakcije molekula pesticida, tj. količine pesticida koja može da učestvuje u detoksifikacionim procesima u koje spadaju procesi degradacije i kretanja.

Ključne reči: Pesticidi; zemljište; adsorpcija; degradacija; migracija

UVOD

Pesticidi, koji predstavljaju veoma značajnu grupu agrohemikalija, pored koristi, donose sa sobom i neke neželjene posledice. U sagledavanju ovih štetnih efekata, centralno mesto zauzima opasnost od zagađenja životne sredine (Đurović i Đorđević, 2010a; 2010b; Marković i sar., 2010).

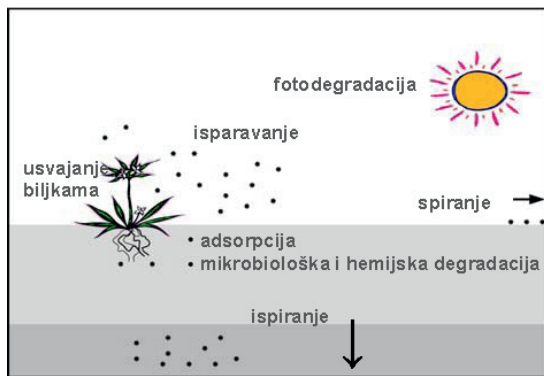
Pod sudbinom pesticida u životnoj sredini podrazumevaju se procesi kretanja i transformacije, od kojih su zbog potencijalne dužine trajanja i efekata koje mogu proizvesti, najznačajniji oni koji se dešavaju u zemljištu. Bez obzira da li u zemljište dospevaju direktnom primenom ili na indirektnan način, dalja sudbina

pesticida u ovom matriksu će zavisi od međusobnog dejstva niza složenih fizičko-hemijskih procesa. Ispitivanja u ovoj oblasti imaju za cilj, pre svega, dobijanje podataka koji omogućavaju procenu opasnosti, tj. rizika od primene pesticida. S obzirom da adsorpcioni procesi indirektno određuju i koncentraciju pesticida koja može da učestvuje u procesima degradacije i kretanja, ispitivanja u ovoj oblasti su, pre svega, usmerena na određivanje adsorpcionih konstanti i adsorpciono/desorpcionih izoterma, koje omogućavaju i utvrđivanje fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta najodgovornijih za retenciju ispitivanih pesticida u zemljištu, odnosno za njihovo ispiranje po profilu zemljišta.

U ovom radu su predstavljeni procesi koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu, sa posebnim osvrtom na adsorpcione procese, koji su zbog svega pomenutog, sa stanovišta životne sredine najznačajniji.

PROCESI KOJI ODREĐUJU SUDBINU PESTICIDA U ZEMLJIŠTU

Kao što je nešto ranije rečeno, pod „sudbinom“ pesticida u životnoj sredini, podrazumevaju se procesi kretanja i transformacije (Slika 1), od kojih su najznačajniji oni koji se dešavaju u zemljištu.



Slika 1. Proces koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu

Na sudbinu pesticida u životnoj sredini utiču procesi koji se mogu grupisati u tri celine:

- 1) ADSORPCIJA* (vezivanje pesticida za mineralnu i organsku materiju zemljišta)
- 2) DEGRADACIJA (hemijaska, fotohemijaska i mikrobiološka)
- 3) TRANSPORT (kretanje pesticida u životnoj sredini – isparavanje, ispiranje, spiranje i usvajanje biljkama).

S obzirom da se detoksifikacioni mehanizmi, kao što su mobilnost, degradacija (pre svega mikrobiološka) i usvajanje pesticida biljkama, tj. ciljanim organizmima, odnose samo na slobodnu (nesorbovanu) frakciju molekula pesticida, može se uzeti da je adsorpcija najvažniji proces koji određuje sudbinu pesticida u zemljištu (Welhouse i Bleam, 1992; Pignatelo i Xing, 1996; Yu i sar., 2006).

* U zemljištu se odvijaju dva sorpciona procesa: 1) adsorpcija – vezivanje pesticida za čvrstu fazu zemljišta i apsorpcija – vezivanje pesticida za tečnu fazu (zemljišni rastvor), koji između ostalog sadrži i rastvorenu organsku materiju (DOM). S obzirom da je adsorpcija dominantnija i da ovaj proces, između ostalog, zauzima centralno mesto ovog rada, u daljem tekstu se termin *sorpcija* odnosi samo na ovaj proces.

ADSORPCIJA PESTICIDA ZA ZEMLJIŠTE

Adsorpcija predstavlja vezivanje supstance iz gasovite ili tečne faze za površinu čvrste faze. Kako je većina pesticida slabo isparljiva, kada se govori o adsorpciji ovih jedinjenja, uglavnom se misli na adsorpciju iz tečne faze. Adsorpcija molekula pesticida za zemljišne čestice, generalno usporava kretanje ovih jedinjenja kroz zemljište. Stepenn ovog usporavanja je pri tome najviše izražen u zoni korenovog sistema, koji je najbogatiji organomineralnim koloidnim kompleksom i zavisi od fizičko-hemijskih osobina zemljišta i osobina pesticidnog jedinjenja.

Mehanizmi adsorpcije su složeni, i uprkos velikom broju istraživanja u ovoj oblasti, može se reći još nedovoljno izučeni. Kao osnovno merilo stepena adsorpcije pesticida za zemljište i druge geosorbujuće površine, koristi se zemljišni adsorpcioni koeficijent K_d , koji se definiše kao odnos količine pesticida adsorbovane za zemljište (c_s) i količine zaostale u zemljišnom rastvoru (c_e) u uslovima ravnotežne raspodele (jednačina 1):

$$K_d = \frac{c_s}{c_e} \quad (1)$$

Treba imati u vidu da je adsorpcioni koeficijent K_d merilo vezivanja datog jedinjenja za dati tip zemljišta, tj. da njegova vrednost u velikoj meri zavisi od fizičko-hemijskih karakteristika zemljišta (tipa zemljišta, sadržaja organske materije i gline, jon-izmenjivačkog kapaciteta, pH vrednosti i vlažnosti). Sve pomenute karakteristike zemljišta određuju broj i prirodu, tj. reaktivnost aktivnih centara adsorpcije na koje se mogu vezati pesticidi i drugi molekuli. Takođe, bitan faktor su i fizičko-hemijske karakteristike pesticidnog jedinjenja, pre svega rastvorljivost u vodi, oktanol/voda podeoni koeficijent – K_{ow} i stepen disocijacije (Barriuso i sar., 1992; Morrica i sar., 2000). Ustanovljeno je da je adsorpcija pesticida za zemljište u pozitivnoj korelaciji sa njihovim K_{ow} koeficijentima, tj. u negativnoj sa njihovom rastvorljivošću u vodi (Singh, 2002).

U poslednjih 40 godina, izvršeno je na hiljade određivanja koeficijenata K_d . Uprkos tome, pokazalo se da postoji jaka veza samo između K_d vrednosti i sadržaja zemljišne organske materije. Hronološki posmatrano, još je Hance 1965. godine (Hance, 1965b), na osnovu svojih istraživanja i ranije publikovanih rezultata (Sherburne i Freed, 1954; Sheets, 1958; Harris i Warren, 1964; Hance, 1965a; Lampert i sar., 1965), zaključio da je za datu dozu primene različitih herbicida, fitotoksičnost veća u zemljištima sa nižim sadržajem organske materije. Ubrzo zatim, usledila su obimna istraživanja na osnovu kojih je ova zakonitost proširena na sve pesticide (Bailey i

White, 1964; Upchurch, 1968). Na osnovu mnogobrojnih istraživanja sprovedenih u ovoj oblasti, kao i činjenice da je većina pesticida nepolarna ili slabo polarna, opšte prihvaćena hipoteza koja se danas koristi u krugovima istraživača koji se bave ovom problematikom je da se organska materija može aproksimativno posmatrati kao nepolarna faza, tj. površina, i da je ona glavni sorbent u zemljištu (Wauchope i sar., 2002). Polazeći od ove pretpostavke, korišćenjem odnosa između adsorpcionog koeficijenta K_d i sadržaja organskog ugljenika ($w(OC)$), odnosno organske materije ($w(OM)$), dobijaju se adsorpcioni koeficijenti K_{OC} (jednačina 2), tj. K_{OM} (jednačina 3), koji su merilo veličine adsorpcije datog jedinjenja koja ne zavisi od tipa zemljišta. Iako se ova pretpostavka često pokazuje kao netačna, adsorpcioni koeficijenti K_{OC} ili K_{OM} se danas dosta koriste pri postavljanju modela i proceni rizika za spiranje i ispiranje pesticida sa, odnosno iz zemljišta (Wauchope i sar., 2002). Odstupanja od pomenu-tog pravila su najizraženija u situacijama kada su u razmatranje uključena zemljišta koja su ili izrazito siromašna ili izrazito bogata humusom ($w(OM) < 1\%$ ili $> 10\%$), kao i lako jonizabilna jedinjenja (Bouchard i Wood, 1988).

$$K_{OC} = \frac{K_d}{w(OC)} \cdot 100 \quad (2)$$

$$K_{OM} = \frac{K_d}{w(OM)} \cdot 100 \quad (3)$$

Bez obzira o kom adsorpcionom koeficijentu se govori (K_d , K_{OC} ili K_{OM}), treba imati u vidu da ove veličine ne predstavljaju samo merilo adsorpcije pesticida za zemljište, tj. geosorbujuće površine u sistemu čvrsta faza/voda, već su i pokazatelji pokretljivosti pesticidnih molekula u životnoj sredini. Naime, kako K_d predstavlja odnos između adsorbovane i rastvorene frakcije pesticida, pesticidi sa manjim vrednostima K_d će se lakše infiltrirati vodom u niže slojeve zemljišta i ujedno predstavljati veću opasnost za kontaminaciju podzemnih voda. Sa druge strane, visoke vrednosti koeficijenata K_d ukazuju na snažnu adsorpciju molekula adsorbata za zemljište i na njihovu veliku hidrofobnost, zbog čega ovi visokoimobilisani molekuli ne mogu učestvovati u procesima koji se odnose na slobodnu frakciju molekula, kao što su degradacija, metabolizam i mobilnost. Erozijom, vodom ili snegom, ova vezana frakcija se može premeštati sa mesta gde se prvobitno našla u životnoj sredini, no kako je reč o neaktivnoj frakciji, ona je manje opasna za životnu sredinu. Jasno, pod određenim uslovima, tj. nakon određenog vremena, obično dolazi do delimične desorpcije molekula pesticida, čime oni prelaze u „aktivno“ stanje, tj. mogu učestvovati u različitim detoksifikacionim procesima. Generalno, treba imati u vidu

da će stepen desorpcije, pa samim tim i intenziteti ispiranja i spiranja, zavistiti i od količine i frekvencije padavina i navodnjavanja, tj. količine vode koja dođe u kontakt sa zemljištem za koje su adsorbirani pesticidi.

Vrednosti adsorpcionih koeficijenata se danas isključivo određuju eksperimentalno, i to tako što se određena količina ispitivanog zemljišta dovodi u ravnotežu sa vodenim rastvorima datog pesticida različitih koncentracija. Ove veličine se mogu dobiti i na indirektnan način, i to na osnovu tačke topljenja i rastvorljivosti jedinjenja u vodi (S_W) (Briggs, 1981), podeonog koeficijenta datog pesticida u smeši oktanol i vode (K_{OW}) (Briggs, 1981; Ellgehausen i sar., 1981; Hassett i sar., 1981; Hodson i Williams, 1988) i na osnovu reverzno-faznog kapacitivnog faktora tečnog hromatografa (LC). U slučaju povezivanja K_{OC} i K_{OW} koeficijenata, polazi se od pretpostavke da se humusna materija zemljišta može u celini smatrati nepolarnom, i shodno tome, distribucija pesticida u njoj izjednačiti sa ponašanjem u oktanolu. U literaturi se može naći veliki broj korelacija između K_{OC} i K_{OW} , a jedna od najčešće korišćenih danas je ona koju su definisali Hassett i saradnici (1981). Isti autori su dali i vezu između K_{OC} i S_W (1981).

$$\log K_{OC} = \log K_{OW} - 0,317 \quad (4a)$$

$$\log K_{OC} = -0,686 \log S_{OW} + 4,273 \quad (4b)$$

Određivanje koeficijenta K_{OC} na osnovu kapacitivnog faktora HPLC sistema se zasniva na aproksimiranju zemljišne organske materije stacionarnom fazom HPLC kolone (najčešće je to cianopropil), kroz koju se propušta vodeni rastvor ispitivanog jedinjenja i neke za stacionarnu fazu nesorbujuće supstance. Istraživanja ukazuju da su kapacitivni faktori ispitivanih jedinjenja (k), (računaju se na osnovu retencionih vremena jedinjenja (t_P) i referentne supstance (t_0), $k = (t_P - t_0) / t_0$), u dobroj korelaciji sa koeficijentima K_{OC} u log – log skali (Kaune i sar., 1998), što i pruža mogućnost određivanja K_{OC} vrednosti na osnovu poznatog faktora k .

Još je 60-ih godina XX veka postalo jasno da opisivanje adsorpcije pesticida za zemljište kao linearnog, ravnotežnog i reverzibilnog procesa nije uvek tačno, i da desorpcija pokazuje često histerezis, tj. intenzitet (brzina) uspostavljanja desorpcione ravnoteže se često razlikuje od brzine uspostavljanja adsorpcione ravnoteže. Generalno, za nepolarne pesticide, tj. pesticide niske polarnosti i male rastvorljivosti u vodi (ppm ili manje), organska materija će po pravilu biti važan sorbent, prosto zbog činjenice što je voda rastvarač i što će dominirati hidrofobne interakcije. Ali, i druge materije iz zemljišta mogu imati značajno učešće u adsorpciji, naročito ukoliko je sadržaj

organske materije nizak. Tako je, na primer, pokazano da se smanjenjem, tj. uklanjanjem organske materije iz zemljišta, mogu osloboditi aktivni adsorpcioni centri glinovitih minerala, koji takođe imaju izraženu adsorpcionu sposobnost ka pesticidima (Hance, 1969; Laird i sar., 1994). Izvesna istraživanja ukazuju da će učešće glinovitih minerala u adsorpciji biti dominantno kada je njihova zastupljenost u zemljištu bar 25 puta veća od udela organske materije (Karickhoff, 1984). Ovaj fenomen je objašnjen „blokiranjem“ sorpcionih centara organske materije glinom. U slučaju polarnih, tj. manje hidrofobnih molekula pesticida, pored organske materije, adsorpcija glinom, izmena jona, izmena liganada i drugi adsorpcioni mehanizmi mogu da se ostvare (Hance, 1969; Means i sar., 1982; Karickhoff, 1984; Đurović i sar., 2009; Đurović, 2010; Đurović i sar., 2010c; 2010d).

Na veličinu adsorpcije značajno može uticati i pH vrednost sredine. Istraživanja ukazuju da kiselost zemljišta nema značajan uticaj na sorpciono ponašanje molekula pesticida koji teže disosuju (Kan i Tomson, 1990; Đurović, 2010). Suprotno, sorpciono ponašanje pesticida koje karakterišu kiselila ili bazna svojstva zavisi od kiselosti zemljišta, pri čemu je sorpcija ovakvih jedinjenja kombinacija sorpcije jonizovane i nejonizovane (neutralne) frakcije molekula. Naelektrisanje adsorpcionih centara zemljišta koji učestvuju u sorpciji, takođe zavisi od pH vrednosti zemljišta, što dodatno uslođjava razmatranje (Werkheiser i Anderson, 1996). Anjonske vrste (potiču od kiselih pesticida) karakterišu izuzetno niske vrednosti koeficijenta K_d zbog odbijanja od strane negativno naelektrisanih adsorpcionih centara zemljišta, dok se suprotno katjonske vrste (potiču od baznih pesticida) snažno sorbuju iz istog razloga (Wauchope i sar., 2002). Primeri za ovo su veće vrednosti koeficijentara K_d triazinskih pesticida u kiselim zemljištima, čiji molekuli zbog protonizacije prelaze u katjonski oblik (Ma i Selim, 1997), tj. povećana mobilnost karboksilnih kiselina i sulfonilurea u baznijim zemljištima, pošto pri ovakvim uslovima dominira anjonska frakcija ovih molekula pesticida (Werkheiser i Anderson, 1996).

Na veličinu adsorpcije značajno može uticati i vlažnost zemljišta, tj. količina vode koja je u kontaktu sa čvrstom fazom zemljišta. Po pravilu, vlažno zemljište sorbuje manje pesticida od suvog zemljišta, jer se u vodi rastvara deo pesticida, dok sa druge strane i sama voda, tj. jedan njen deo takođe teži da se adsorbuje. Međutim, kako se pri razmatranju adsorpcionih procesa površina adsorbenta obično smatra zasićenom rastvaračem (voda), adsorpcija rastvarača se obično zanemaruje.

Iako jednačina (1) predviđa linearnu zavisnost između adsorbovane količine pesticida i količine u zemljišnom rastvoru u uslovima ravnotežne raspodele, istraživanja

najčešće ukazuju na postojanje nelinearne adsorpcione izoterme. Ova nelinearnost je naročito izražena kod hidrofilnih pesticida, čija rastvorljivost u vodi nije limitirana na niske koncentracije (Chiou i sar., 1985). Međutim, ukoliko se ima u vidu širok raspon koncentracija koje se uključuju u razmatranje, i činjenica da je broj adsorpcionih centara zemljišta ograničen (Akrotanakul i sar., 1983), ovakvi rezultati nisu iznenađujući. Postojanje kompeticije molekula adsorbata za adsorpcione centre zemljišta određene energije, može se konstatovati na osnovu nelinearnosti izoterme čak i kada se radi sa relativno niskim koncentracijama analita (Turin i Bowman, 1997; Farenhorst i Bowman, 1998).

Za opisivanje procesa adsorpcije pesticida za zemljište najčešće se koristi Freundlich-ova izoterma (Atkins i De Paula, 2002):

$$c_s = K_{f,a} \cdot c_e^{1/n_{f,a}} \quad (5)$$

gde su: $K_{f,a}$ i $n_{f,a}$ – eksperimentalni parametri koji karakterišu adsorpcioni kapacitet i intenzitet, respektivno (ovi parametri zavise od temperature i prirode adsorbenta i adsorbata); c_s i c_e – ravnotežne koncentracije pesticida u zemljištu i zemljišnom rastvoru, respektivno.

Problem vezan za nelinearnost izoterme obično se rešava prelaskom na logaritamski oblik jednačine (5):

$$\log c_s = \log K_{f,a} + \frac{1}{n_{f,a}} \log c_e \quad (6)$$

Slično adsorpciji, za opisivanje desorpcionih izoterma se takođe najčešće koristi Freundlich-ova jednačina. Ukoliko se sa $c_{s,d}$, $c_{e,d}$, $K_{f,d}$ i $n_{f,d}$ označe odgovarajuće desorpcione ravnotežne koncentracije pesticida, tj. Freundlich-ovi parametri, desorpcione izoterme se takođe mogu predstaviti jednačinama (5) i (6).

Kao što je već ranije napomenuto, zbog izuzetno kompleksne prirode zemljišta i jako složenih adsorpcionih mehanizama, ravnoteža u sistemu zemljište/zemljišni rastvor se može uzeti samo uslovno, tj. ona ne mora u potpunosti biti reverzibilna. Zapravo, brojna istraživanja ukazuju da adsorpcioni koeficijent raste kada se nakon uspostavljanja ravnotežne raspodele pesticida između zemljišta i vode, vodena faza zameni svežom količinom vode (Savage i Wauchope, 1974; Laird i sar., 1994; Xue i Selim, 1995). Ovaj efekat se obično objašnjava preko desorpcionog histerezisa (H), koji se računa iz odnosa nagiba dobijenih primenom linearnih formi Freundlich-ovih jednačina na rezultate dobijene adsorpcionim i desorpcionim eksperimentima (jednačina 6):

$$H = \frac{1/n_{f,a}}{1/n_{f,d}} = \frac{n_{f,d}}{n_{f,a}} \quad (7)$$

Kao indikator adsorpciono/desorpcionog histereza, pored koeficijenta histereza (H), može poslužiti i odnos Freundlich-ovih parametara $K_{f,a}$ i $K_{f,d}$ (Barriuso i sar., 1994). Teoretski, histereza ne postoji kada je $H = 1$, tj. $n_{f,a} = n_{f,d}$ i $K_{f,a} = K_{f,d}$. U ovom slučaju, može se uzeti da je desorpcioni proces jednako brz kao i sorpcioni, tj. da je adsorpcija u potpunosti reverzibilna. Pozitivan histereza postoji za $H < 1$, tj. kada je $n_{f,a} > n_{f,d}$ i $K_{f,a} < K_{f,d}$ (brzina desorpcije je manja od brzine sorpcije), a negativan za $H > 1$, tj. kada je $n_{f,a} < n_{f,d}$ i $K_{f,a} > K_{f,d}$ (desorpcija je brža od sorpcije). Neki istraživači smatraju da se i za slučaj kada je $0,7 < H < 1$, može aproksimativno uzeti da histereza ne postoji ili da je zanemarljiv (Barriuso i sar., 1994). Uopšteno posmatrano, što se više koeficijent histereza (H) razlikuje od 1, histereza je izraženiji, tj. adsorpcija je više ireverzibilna.

Postojanje desorpcionog histereza se obično tumači neravnotežnim uslovima, mikrobiološkom ili hemijskom degradacijom, i postojanjem visokoenergetskih adsorpcionih centara u zemljištu. U najvećem broju publikacija je konstatovana beznačajna mikrobiološka i hemijska degradacija u ispitivanom vremenskom intervalu, a kako se na osnovu preliminarnih kinetičkih eksperimenata konstatuje i postojanje ravnotežne raspodele u sistemu, histereza se obično objašnjava ireverzibilnošću jake sorpcije za zemljišne koloidne komponente, posebno za površinu zemljišne organske materije. Ukoliko se dobije da H ne zavisi od količine pesticida koja je sorbovana, tj. od početne količine pesticida koja je uneta u sistem zemljište/rastvor, može se uzeti da su nezavisno od koncentracije pesticida, zauzeti uglavnom samo visokoenergetski sorpcioni centri zemljišta. Ukoliko se sa druge strane dobije da, na primer, H opada sa povećanjem količine sorbovanog pesticida (povećanje početne količine pesticida unete u sistem zemljište/voda), može se uzeti

da su visokoenergetski sorpcioni centri zemljišta popunjeni samo pri većim koncentracijama pesticida (Cox, 1997; Pusino i sar., 2004). Uzimajući u obzir heterogenost adsorpcionih zemljišnih centara, model (jednačina (8)) za opisivanje desorpcionog procesa uzima da se količina sorbovanog analita sastoji iz dve frakcije molekula adsorbata: prva frakcija se lako desorbuje (term $k_1 \cdot c_e$), dok je druga frakcija snažnije vezana za visokoenergetske adsorpcione centre zemljišta i teško se desorbuje (term $C_{s_n} \cdot [1 - \exp(-k_2 \cdot c_e)]$) (Barriuso i sar., 1992)

$$c_s = k_1 \cdot c_e + C_{s_n} \cdot [1 - \exp(-k_2 \cdot c_e)] \quad (8)$$

gde c_e i c_s predstavljaju ravnotežne koncentracije analita u zemljišnom rastvoru i zemljištu, respektivno; C_{s_n} je ravnotežna koncentracija analita sorbovana za visokoenergetske adsorpcione centre zemljišta; k_1 i k_2 su konstante brzine pomenutih sorpcionih procesa.

Zbog složenosti adsorpciono/desorpcionih procesa i činjenice da se ravnoteža u sistemu zemljište/zemljišni rastvor može uzeti samo uslovno, danas se dosta koriste neravnotežni kinetički modeli (Boesten i sar., 1989; Cryer, 2005), koji se uopšteno mogu predstaviti jednačinom (9). U tabeli 1 su prikazana njena opšta rešenja, dobijena primenom početnih uslova: $c_e(t=0) = C_0$ i $c_s(t=0) = 0$

$$\begin{aligned} \frac{dc_e(t)}{dt} &= -k_1 \cdot c_e(t)^m + k_2 \cdot c_s(t)^n = \\ &= -k_1 \cdot A(c_e) + k_2 \cdot B(c_s) \end{aligned} \quad (9)$$

gde c_e i c_s predstavljaju koncentracije analita u zemljišnom rastvoru i zemljištu u funkciji vremena t ; k_1 i k_2 su odgovarajuće konstante brzine; $A(c_e)$ i $B(c_s)$ su funkcije odgovarajućih koncentracija.

Tabela 1. Opšta rešenja kinetičke sorpciono/desorpcione jednačine (9) (Cryer, 2005)

OPIS KINETIKE	A (CE)	B (CS)	REŠENJE
SORPCIJA I REDA ($m=1, n=0$)	c_e	0	$\frac{c_e}{c_0} = \exp(-k_1 t)$
SORPCIJA II REDA ($m=2, n=0$)	c_e^2	0	$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{1 - k_1 c_0 t}$
SORPCIJA I REDA SA DESORPCIJOM I REDA ($m=1, n=1$)	c_e	c_s	$\frac{c_e}{c_0} = \frac{\exp[-k_1(1-\alpha)t] + \alpha}{1+\alpha}$ gde je: $k_2 = k_1\alpha$; $\alpha = \frac{c_e/c_0}{1 - c_e/c_0}$
SORPCIJA II REDA SA DESORPCIJOM I REDA ($m=2, n=1$)	c_e^2	c_s^2	$\frac{c_e}{c_0} = \frac{-k_2}{2K_1} + \frac{\beta}{2K_1} \left[\frac{\alpha_2 \exp(\beta t) - 1}{\alpha_2 \exp(\beta t) + 1} \right]$ gde je: $K_1 = k_1 c_0$; $\beta = (k_2^2 + 4K_1 k_2)^{1/2}$; $k_2 = \left(\frac{c_e}{c_0} \right)^2$; $\alpha_2 = \frac{-2K_1 - k_2 - \beta}{-2K_1 - k_2 + \beta}$

Danas je u upotrebi i tzv. dvoprostorni kinetičko/ravnotežni model, koji uzima da se čvrsta faza (zemljište) sastoji iz dve posebne regije (oblasti I i II na slici 2), pri čemu je oblast I u sorpcionoj ravnoteži sa vodenom fazom, dok je sorpcija u oblasti II vođena kinetikom reakcije I reda (Cryer, 2005).



Slika 2. Šematski prikaz dvoprostornog kinetičko/ravnotežnog modela

Sorpciono/desorpcioni procesi koji se ostvaruju između pomenutih faza se mogu predstaviti jednačinama (10) i (11):

$$\frac{dc_s(I)}{dt} = f_1 k_1 \frac{dc_e}{dt} \quad (10)$$

$$\frac{dc_s(II)}{dt} = \alpha[(1-f_1)k_1 c_e - c_s(II)] \quad (11)$$

gde su: k_1 – konstanta brzine za sorpciju I reda (bezdim.); k_2 – konstanta brzine za desorpciju II reda (h^{-1}); $\alpha = k_2/k_1$ (h^{-1}) i f_1 – udeo sorpcionih centara tipa I u ukupnom broju sorpcionih centara.

Ukupna količina analita sorbovana na čvrstoj fazi, tj. koncentracija analita u vodenoj fazi, se mogu predstaviti jednačinama (12) i (13):

$$c_{s,tot} = c_s(I) + c_s(II) \quad (12)$$

$$c_e = c_0 - c_s(I) - c_s(II) \quad (13)$$

Integraljenjem jednačina (10) i (11), uz početne uslove: $c_s(I)_{t=0} = c_s(II)_{t=0} = 0$, i korišćenjem jednačina (12) i (13), dobijaju se rešenja dvoprostornog kinetičko/ravnotežnog modela:

$$\begin{aligned} \frac{c_s(I)}{c_0} &= \varphi_1 \exp(-\beta t) + \varphi_2 + 1 \\ \frac{c_s(II)}{c_0} &= -\frac{\varphi_1 b_1}{a_2} \exp(-\beta t) + \frac{a_1(1-\varphi_2)}{a_2} \\ \frac{c_e}{c_0} &= 1 - \frac{c_s(I)}{c_0} - \frac{c_s(II)}{c_0} \end{aligned} \quad (14)$$

$$a_1 = \frac{f_1 \gamma}{1 + f_1 \gamma} + \alpha(1 - f_1) \gamma; \quad a_2 = a_1 + \frac{f_1 \gamma \alpha}{1 + f_1 \gamma};$$

$$\text{gde su: } b_1 = \alpha[(1 - f_1) \gamma + 1]; \quad \varphi_1 = \frac{2a_1}{b_1 - a_1};$$

$$\varphi_2 = -\varphi_1 - 1; \quad \beta = b_1 - a_1$$

Slično prethodnom, danas je u upotrebi i tzv. dvoprostorno neravnotežno/kinetički model (Nkedi-Kizza i sar., 2006), koji takođe pretpostavlja postojanje dva tipa zemljišnih sorpcionih centara. Model uzima da se izuzetno brza, tj. trenutna sorpcija ostvaruje na centrima tipa I, dok je sorpcija na centrima tipa II vremenski zavisna. Šematski prikaz modela je predstavljen na slici 3, a detaljan opis njegove postavke i dobijanja finalnih jednačina (jednačine 15 i 16) kojima se mogu opisati eksperimentalni rezultati publikovali su Nkedi-Kizza i saradnici (2006):

$$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{R} + \left(\frac{1}{\beta R} - \frac{1}{R} \right) \exp\left[-\frac{k_2 t}{\beta} \right] \quad (15)$$

$$K^* = \frac{V}{m_s} \left\{ \left[\frac{1}{R} - \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{\beta R} \right) \exp\left(-\frac{k_2 t}{\beta} \right) \right]^{-1} - 1 \right\} \quad (16)$$

gde su c_0 i c_e – koncentracije analita ($\mu\text{g/mL}$) u zemljišnom rastvoru pre početka, tj. nakon vremena t (h) od početka sorpcije; k_2 – konstanta brzine desorpcije sa sorpcionih centara tipa II (h^{-1}); V – zapremina vodene faze (mL); m_s – masa zemljišta (g); K – ravnotežni sorpcioni koeficijent (mL/g); K^* – „prividni“ („trenutni“) sorpcioni koeficijent, koji zavisi od vremena (mL/g); F – udeo centara tipa I u ukupnom broju sorpcionih centara; R – faktor retencije ($R = 1 + Km_s/V$) i β – frakcija molekula analita koja je sorbovana za centre tipa I ($\beta = [1 + FKm_s/V]/R$).



Slika 3. Šematski prikaz dvoprostorno neravnotežno/kinetičkog modela

Pored svega izloženog, postavlja se i pitanje vremena potrebnog za uspostavljanje ravnoteže između adsorbovanih i rastvorene faze. U tumačenjima koja se zasnivaju na nelinearnim ravnotežnim izotermama i neravnotežnim sorpcionim modelima (Hance, 1969), polazi se od pretpostavke da kinetika sorpcije zavisi od dostupnosti aktivnih centara sorpcije. Naime, pošto se zemljište sastoji iz različitih sastavnih delova, rastvoreno

jedinjenje će sa različitim česticama reagovati različitim brzinama i intenzitetom. Imajući u vidu da je sistem zemljište/zemljišni rastvor izuzetno kompleksan i dinamičan, i ravnotežna raspodela molekula adsorbata u posmatranom dvofaznom sistemu se može uzeti samo uslovno. Za opisivanje adsorpciono/desorpcione kinetike obično se uzimaju najmanje tri vremenske skale (Rao i Jessup, 1982; Wu i Gschwend, 1986; Xue i Selim, 1995): 1) minuti: najpre se dešava izuzetno brza, reverzibilna difuzija i adsorpcija molekula pesticida za dostupne adsorpcione centre na površini zemljišta ili neposredno uz međufazu zemljište/voda (Haque i sar., 1968; Felsot i Dahm, 1979; Alexander, 1995); 2) sati do dva dana: ovo je nešto sporija izmena molekula pesticida između vode i „nestabilnih“, tj. niže energetske adsorpcione centre, pri čemu je za dostizanje adsorpcione ravnoteže potrebno od nekoliko sati do jednog ili dva dana (Lindstrom i sar., 1970; Boesten i sar., 1989; Novak i sar., 1994; Locke i sar., 1997; Schlebbaum i sar., 1999; Johnson i sar., 2001). Ova izmena je u potpunosti reverzibilna, što je i dokazano eksperimentima sa zemljišnim kolonama (Clay i Koskinen, 1990; Bouchard, 1999; Celis i Koskinen, 1999); 3) nedelje do nekoliko godina: ovo je izuzetno spor proces, koji se svodi na neprekidno uklanjanje molekula pesticida iz vodene faze (Kan i sar., 1994; Johnson i sar., 2000). Ovo je u potpunosti ireverzibilan proces, kojim se stvaraju „zalihe“ neaktivnih molekula pesticida, koji se naknadno nekim drugim procesima mogu osloboditi (Sawhney i sar., 1988). Brojna istraživanja su pokazala da produženjem vremena kontakta zemljišta i pesticida najčešće dolazi do porasta sorpcionih koeficijenata (K_d) i perzistentnosti (DT_{50}), i smanjenja linearnosti sorpcionih izoterma. Rezultati istraživanja koja se odnose na ovu problematiku ukazuju da kontaminirano „ostarelo“ zemljište karakteriše znatno slabija desorpcija i degradacija pesticida, tj. njihova manja biodostupnost u zemljištu (Boivin i sar., 2005; Mamy i Barriuso, 2007). Vreme kontakta pesticida i zemljišta je zapravo jedan od najkritičnijih faktora, koji određuje sudbinu pesticida u zemljištu (Walker i sar., 2005), jer utiče na retenciju jedinjenja u zemljištu, tj. po pravilu favorizuje nastajanje vezanih ostataka preko različitih hemijskih i fizičkih neravnotežnih procesa, pri čemu ova vezana frakcija ne učestvuje u detoksifikacionim procesima (mobilnost, degradacija i usvajanje pesticida biljkama, tj. ciljanim organizmima).

Na osnovu svega izloženog, jasno je da za karakterizaciju sorptivnosti i mobilnosti nekog pesticida u zemljištu neophodno pored adsorpcionih imati i desorpcione podatke.

DEGRADACIJA PESTICIDA

Pod degradacijom pesticida se podrazumeva razgradnja molekula ovih jedinjenja do koje dolazi usled hemijskih, fotohemijskih i mikrobioloških transformacija. Ovaj pojam ne treba poistovećivati sa pojmom *iščezavanja (gubljenja)* – [eng. dissipation] date supstance, koje može nastati kao rezultat degradacije, isparavanja, ispiranja, spiranja i usvajanja drugim organizmima, a koji se često koristi u situacijama kada nije moguće utvrditi koji procesi dovode do smanjenja koncentracije osnovnog pesticidnog jedinjenja.

Fotodegradacija predstavlja proces razlaganja pesticida pod dejstvom sunčeve svetlosti, pri čemu ona zavisi ne samo od intenziteta svetlosti, već i od karakteristika zemljišta, vegetacije i fizičko-hemijskih osobina pesticida. Mikrobiološka degradacija je transformacija molekula pesticida do CO_2 , H_2O i drugih neorganskih jedinjenja pod dejstvom zemljišnih mikroorganizama. Ona u velikoj meri zavisi od stepena adsorpcije molekula pesticida, jer se odnosi samo na slobodnu (nevezanu) frakciju molekula. Hemijska degradacija predstavlja razlaganje molekula pesticida mehanizmima u koje nisu uključeni živi organizmi. Tip i brzina hemijske transformacije, stepen adsorpcije molekula pesticida, pH vrednost, temperatura, vlažnost i sastav zemljišta, su glavni faktori koji utiču na stepen hemijske degradacije. Najzastupljeniji tipovi hemijske degradacije molekula pesticida u zemljištu su hidroliza i redoks reakcije.

Kako se fotohemijska transformacija pesticida odvija isključivo na površini zemljišta, i kako je njen doprinos ukupnoj transformaciji najmanji, većina istraživača je usmerena na proučavanje hemijske i mikrobiološke degradacije. Po većini ovih istraživača, mikrobiološka degradacija pesticida je dominantnija od hemijske u površinskom sloju zemljišta, tj. u zoni korenovog sistema. Međutim, kada pesticid napusti biološki aktivnu zonu korenovog sistema, tj. proдре u dublje slojeve zemljišta, broj mikroorganizama se značajno smanjuje, tako da dominantnu ulogu preuzimaju hemijski procesi.

Degradacija pesticida u zemljištu se obično opisuje kinetikom reakcije I reda:

$$c(t) = c_0 \exp(-kt) \quad (17)$$

gde su: $c(t)$ i c_0 (mg/kg) – početna, tj. koncentracija pesticida nakon vremena t (dani); k – konstanta brzine degradacije (dan^{-1}).

Vreme poluraspada (vreme poluživota) se definiše kao vreme potrebno da koncentracija pesticida opadne

na polovinu od početne vrednosti, i označava se sa DT_{50} (dani). Dobija se iz jednačine (17):

$$DT_{50} = \frac{\ln 2}{k} \quad (18)$$

Ukoliko se uzme da se i hemijska i mikrobiološka degradacija nezavisno odvijaju po kinetici reakcije I reda, ukupna degradaciona konstanta se može predstaviti kao zbir hemijske (k_c) i mikrobiološke degradacione konstante (k_b), $k = k_c + k_b$. Doprinos hemijske, odnosno mikrobiološke degradacije ukupnoj degradaciji pesticida se može odrediti na osnovu inkubacionih eksperimenata sa prirodnim i sterilisanim zemljištem. Naime, kako se ovi ogledi izvode u strogo kontrolisanim laboratorijskim uslovima (zadate vlažnosti i temperature zemljišta), osim degradacije, svi ostali procesi koji doprinose ukupnom iščezavanju pesticida (isparavanje, spiranje, ispiranje, usvajanje biljkama) se mogu isključiti iz razmatranja. Sterilisanjem zemljišta, mikrobiološka degradacija se takođe isključuje, tako da će u sterilnom zemljištu biti zastupljena samo hemijska degradacija (k_c), dok će u prirodnom (nesterilisanim) zemljištu biti zastupljene i hemijska i mikrobiološka degradacija (k). Iz razlike ove dve, dobija se i konstanta brzine mikrobiološke degradacije (k_b).

Temperaturna zavisnost degradacije se obično opisuje jednačinom Arrhenius-ovog tipa (Atkins i De Paula, 2002):

$$DT_{50}(T) = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (19)$$

ili

$$DT_{50}(T_2) = DT_{50}(T_1) \exp\left(\frac{E_a(T_1 - T_2)}{RT_1 T_2}\right) \quad (20)$$

gde su: $DT_{50}(T_1)$ i $DT_{50}(T_2)$ – DT_{50} vrednosti na temperaturama T_1 i T_2 (K); A – Arenijusova konstanta (dan); E_a – energija aktivacije (J/mol); R – univerzalna gasna konstanta (8,314 J/Kmol).

Uticaj vlažnosti zemljišta na degradaciju pesticida se obično predstavlja Walker-ovom jednačinom (Walker, 1973):

$$DT_{50}(M) = AM^{-B} \quad (21)$$

gde su: $DT_{50}(M)$ – vreme poluraspada pesticida u zemljištu vlažnosti M; M – sadržaj vode (kg) u 100 kg zemljišta; A – vreme poluraspada pesticida u zemljištu koje sadrži 1 kg vode na 100 kg suve mase zemljišta; B – bezdimenzionalni koeficijent.

Istraživanja ukazuju da brzina degradacije raste sa temperaturom (Dinelli i sar., 2000; Beulke i Malkomes,

2001; Singh i sar., 2003) i vlažnošću zemljišta (Dinelli i sar., 2000; Singh i sar., 2003), što predviđaju i jednačine (19) i (21). Izvesna, pak, istraživanja ukazuju da temperatura ima veliki uticaj na brzinu degradacije za pesticide koji imaju $DT_{50} > 100$ dana (Lehmann i sar., 1993; Dinelli i sar., 2000), za razliku od pesticida sa $DT_{50} < 20$ dana čija degradacija slabo zavisi od temperature (Lehmann i sar., 1993; Ferrell i Vencill, 2003).

Ekstrapolacija laboratorijski određene DT_{50} vrednosti na poljske uslove (različite temperature i vlažnosti), zahteva poznavanje veze između DT_{50} i ovih faktora. Pri tome, parametri E_a , A i B se mogu dobiti primenom jednačina (20) i (21) na DT_{50} vrednosti pesticida određene za nekoliko temperatura i vlažnosti zemljišta, u laboratorijskim uslovima. Treba imati u vidu da su brzine degradacije određene u poljskim uslovima najčešće veće od onih koje se dobijaju u laboratorijama. Razlozi za to su brojni, a najvažniji među njima leže u činjenicama da se laboratorijski uslovi razlikuju od uslova u polju, da se osim degradacije, gubici pesticida u polju ostvaruju i na druge načine, da se degradacija ne mora uvek odvijati po kinetici reakcije I reda, da se temperature u poljskim uslovima bitno razlikuju od onih koje se koriste u laboratorijskim eksperimentima i da se za datu aktivnu materiju i tip zemljišta, DT_{50} vrednosti mogu znatno razlikovati.

Generalno se smatra da sorpcija ograničava degradaciju pesticida, što se objašnjava smanjenjem njegove koncentracije u vodenoj fazi (Guering i Boyd, 1997). Sorbovana jedinjenja su generalno slaba hrana mikroorganizmima koji preferiraju jedinjenja iz rastvora. Ovaj fenomen je najizraženiji u zemljištima sa visokim sadržajem organske materije i/ili gline, zbog pojačane adsorpcije pesticida. Treba imati u vidu da zemljišna organska materija može poslužiti i kao alternativni izvor ugljenika i azota mikroorganizmima koji učestvuju u degradaciji pesticida, i na taj način pesticid može biti delimično sačuvan od degradacije. Ovo će prouzrokovati porast njegove DT_{50} vrednosti. Postojanost pesticida u zemljištu danas se često procenjuje na osnovu kriterijuma predstavljenog u tabeli 2.

Negativna korelacija degradacije i sorpcije je utvrđena za mnoga jedinjenja (Dyson i sar., 2002). Međutim, inverzna proporcionalnost između sorpcije i degradacije ne znači i da degradacija sorbovanih jedinjenja nije moguća. Naime, pokazalo se da smanjenje brzine degradacije nije uvek proporcionalno povećanju brzine sorpcije (Moyer i sar., 1972). Sorpcija je obično spor, vremenski zavisni proces, pri čemu je za uspostavljanje ravnoteže nekada potrebno i vreme > 24 h. Produžavanjem vremena kontakta između zemljišta i pesticida može

da se očekuje porast količine vezanih ostataka (Boivin i sar., 2004; Walker i sar., 2005). Ovo ukazuje da „starost“ zemljišta utiče na sorpciono/desorpciono ponašanje pesticida i na njegovu biodostupnost u zemljištu. „Starost“ zemljišta po pravilu favorizuje nastajanje vezanih ostataka pesticida preko različitih fizičko-hemijskih neravnotežnih procesa, čime analit postaje manje dostupan mikroorganizmima, a samim tim je slabija ne samo degradacija već i desorpcija. Sa druge strane, postoje i istraživanja koja ukazuju da inverzna korelacija između sorpcije i degradacije postoji do određene jačine sorpcije, nakon čega brzina degradacije počinje da raste (Bolan i Baskaran, 1996). Ovakav put degradacije se objašnjava većom mikrobiološkom aktivnošću zemljišta sa jačom sorpcijom. Sorpcione karakteristike nisu jedina veličina koja utiče na brzinu degradacije, te je zato teško objasniti i porediti brzine degradacije datog jedinjenja u različitim zemljištima samo na osnovu sorpcionih podataka. Ovi problemi se obično rešavaju dodatkom određenog sorpcionog materijala (npr. određenih frakcija huminskih kiselina ili glina) u jedno zemljište i proučavanjem, tj. poređenjem degradacija na prirodnom i na ovaj način modifikovanom zemljištu.

Mnogi istraživači ukazuju na pozitivan uticaj porasta pH vrednosti na ukupnu mikrobiološku masu i aktivnost, iako se mikrobiološka degradacija smanjuje kada pH postane veći od 8,5. Posledično, degradacija velikog broja neutralnih pesticida je brža u zemljištima sa većim pH vrednostima (Kah i Brown, 2006). U slučaju pesticida koje karakterišu kisela ili bazna svojstva, jačina sorpcije generalno opada sa porastom pH vrednosti zemljišta (Poglavlje ADSORPCIJA PESTICIDA ZA ZEMLJIŠTE), zbog čega i dostupnost molekula za degradaciju raste. Međutim, ukoliko je abiotična degradacija (pre svega hemijska) dominantna (što je slučaj kod većine sulfonilurea), smanjenje kiselosti zemljišta generalno ima negativan uticaj na brzinu degradacije (Kah i Brown, 2006).

Što se tiče uticaja početne koncentracije pesticida na njegovu degradaciju, jasna zakonitost još uvek nije utvrđena. Postoje rezultati koji ukazuju i na pozitivnu (Gupta i Gajbhiye, 2002) i na negativnu (Gupta i Gajbhiye, 2004) korelaciju degradacije i početne koncentracije pesticida.

Iako se degradacija pesticida obično opisuje kinetikom reakcije I reda, brojna istraživanja pokazuju da to nije uvek tačno. Tako su npr. Von Timme i saradnici (1986) pregledom preko 400 publikacija koje su se odnosile na eksperimente degradacije, zaključili da samo 35% njih zaista sledi kinetiku reakcije I reda. Postoji mnoštvo publikacija koje ukazuju da brzina degradacije

varira sa vremenom, zbog čega se promena brzine degradacije često opisuje modelom koji umesto jedne koristi dve konstante brzine (Zimdahl i sar., 1994):

$$c = a \exp(-k_1 t) + b \exp(-k_2 t) \quad (22)$$

gde su: a i b – predeksponencijalni faktori, čiji je zbir jednak početnoj koncentraciji pesticida u zemljištu (mg/kg); c – koncentracija pesticida u zemljištu (mg/kg) nakon vremena t (dani); k_1 i k_2 – konstante brzine degradacije (dan^{-1}).

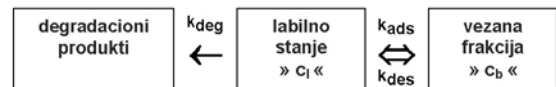
Prvi član u jednačini (22) se odnosi na brzu degradaciju, koja se odvija kada je pesticid prisutan u sistemu zemljište/voda, i kada je dostupan mikroorganizmima. U drugom slučaju, uzima se da je pesticid sorbovan za zemljišne čestice, te je zato degradacija kontrolisana prvo brzinom desorpcije, a onda i brzinom difuzije u sistemu zemljište/voda. Pri tome treba imati u vidu da raspodela jedinjenja između faza pomenutog sistema zavisi od zemljišnih i sorpcionih karakteristika pesticidnog jedinjenja.

Kako su sorbovani molekuli pesticida generalno slabije degradabilni, Hamaker i Goring (1975) su predložili model u koji su uključene i sorpcija i degradacija (Slika 4). Model pretpostavlja postojanje dve frakcije molekula pesticida: jedna je labilna frakcija, koja se degradira po kinetici I reda, dok se druga frakcija sporo, ali reverzibilno sorbuje za zemljište, i nije pri tome degradabilna. Degradacija i distribucija molekula pesticida između ovih faza se može predstaviti jednostavnim izrazima koji slede kinetiku reakcije I reda:

$$\frac{dc_1}{dt} = -(k_{\text{ads}} + k_{\text{deg}})c_1 + k_{\text{des}}c_b \quad (23)$$

$$\frac{dc_b}{dt} = k_{\text{ads}}c_1 - k_{\text{des}}c_b \quad (24)$$

gde su: k_{ads} , k_{des} i k_{deg} konstante brzine za procese adsorpcije, desorpcije i degradacije, respektivno, a c_1 i c_b koncentracije pesticida u labilnoj fazi, tj. u vezanom stanju.



Slika 4. Šematski prikaz predloženog modela Hamakera i Goringa (1975)

KRETANJE PESTICIDA U ZEMLJIŠTU

Posle primene preparata, molekuli aktivne materije izvesno vreme ostaju na mestu na koje su i naneti, a zatim se pod uticajem kretanja vazduha ili vode mogu transportovati u atmosferu (isparavanje), u dublje slojeve

zemljišta (ispiranje) ili lateralno po površini zemljišta (spiranje) (Slika 1). Intenzitet isparavanja zavisi od napona pare, tj. Henrijeve konstante datog jedinjenja, ali i od mnoštva drugih faktora, kao što su vlažnost površinskog sloja zemljišta, temperatura, strujanje vazduha i sorpcione sklonosti datog jedinjenja prema datom zemljištu. Spiranje predstavlja horizontalno premeštanje molekula pesticida po površini zemljišta. Ovaj proces obuhvata kretanje u vodi rastvorene ili suspendovane količine jedinjenja, kao i deo jedinjenja koji se zajedno sa vodom kreće sa tretirane površine, jer je fizički vezan za zemljišne čestice (erozija). Ovaj proces je izražen u situacijama kada je akumulacija vode na površini zemljišta više izražena od njene infiltracije u zemljište, a može biti izazvan padavinama, vetrom, erozijom, nagibom tla, itd. Količina pesticida koji učestvuje u ovom transportnom procesu zavisi od niza faktora, kao što su: geografske karakteristike terena, njegova vlažnost, klimatski faktori (trajanje i količina padavina, temperatura), tekstura zemljišta i pesticid-voda

zemljišne interakcije (rastvorljivost, adsorpcija, itd.). Ispiranje je od pomenutih procesa najvažniji proces sa stanovništa zaštite životne sredine, jer predstavlja potencijalnu opasnost zagađenja podzemnih voda. Ovaj proces predstavlja vertikalno premeštanje jedinjenja po profilu zemljišta, pri čemu njegov intenzitet zavisi od niza faktora: sklonosti datog jedinjenja da se sorbuje za zemljišne čestice, njegove rastvorljivosti u vodi, teksture zemljišta, sadržaja organske materije, učestalosti i količine padavina, itd. Generalno, pesticid mora biti rastvoren u vodi da bi se kretao kroz zemljišni profil. Kako između sorpcije i ispiranja važi obrnuta proporcionalnost, detaljna diskusija o procesu sorpcije, tj. faktorima koji utiču na nju (Poglavlje ADSORPCIJA PESTICIDA ZA ZEMLJIŠTE), može se primeniti i na proces ispiranja pesticida. Zbog toga, ukoliko su poznate fizičko-hemijske karakteristike jedinjenja i ako je određena, tj. poznata vrednost koeficijenta sorpcije K_{OC} , može se oceniti i potencijal ispiranja. Jedan od najčešće korišćenih kriterijuma je predstavljen u tabeli 2.

Tabela 2. Kriterijumi za procenu pokretljivosti i postojanosti pesticida u zemljištu (Roberts, 1996)

KLASA POKRETLJIVOSTI JEDINJENJA	KRITIČNA VREDNOST K_{OC} (ml/g)	KLASA POSTOJANOSTI JEDINJENJA	VREME POLURASPADA (DT_{50}) (dani)
NEPOKRETNO	> 4000	NEPOSTOJANO	< 5
SLABO POKRETNO	4000 – 500	SLABO POSTOJANO	5 – 21
UMERENO POKRETNO	499 – 75	UMERENO POSTOJANO	22 – 60
POKRETNO	74 – 15	VEOMA POSTOJANO	> 60
VEOMA POKRETNO	< 15		

Najpoznatiji model koji povezuje pokretljivost i postojanost pesticida je tzv. GUS model (Groundwater Ubiquity Score) (jednačina 25). Takozvani GUS indeks je empirijski, semikvantitativan način za opisivanje potencijala, tj. mogućnosti da neko jedinjenje dospe u podzemne vode. Ovaj model uključuje efekte degradacije i sorpcije, pri čemu se DT_{50} određuje pod pretpostavkom da se degradacija odvija po kinetici reakcije I reda:

$$GUS = \log(DT_{50}) \times (4 - \log K_{OC}) \quad (25)$$

Na osnovu GUS indeksa dobijenog primenom jednačine (25), jedinjenja se na osnovu svoje sklonosti ka ispiranju mogu klasifikovati u tri grupe (Gustafson, 1989):

- 1) sklona ispiranju: $GUS > 2,8$
- 2) umereno sklona ispiranju: $GUS \in (1,8; 2,8)$
- 3) nisu sklona ispiranju: $GUS < 1,8$.

Generalno, za donošenje zaključaka vezanih za procenu rizika i opasnosti od primene datog pesticida, kao i predviđanje njegove koncentracije u zemljištu, potrebno je znati ne samo K_{OC} i DT_{50} vrednosti, već uzeti u obzir i vreme, način i količinu primene preparata.

Uzimajući u obzir kompleksnost interakcija pesticida i zemljišta predstavljenih u ovom radu, kao i mnoštvo faktora koji na njih utiču, razumljivo je zašto je velika pažnja analitičara bila, jeste i biće usmerena na istraživanja u ovoj oblasti.

ZAHVALNICA

Ovaj rad je realizovan kao deo projekta 31043 – Procenavanje biljnih patogena, artropoda, korova i pesticida u cilju razvoja metoda bioracionalne zaštite bilja i proizvodnje bezbedne hrane, Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

LITERATURA

Akratanakul, S., Boersma, L. and Klock, G.O.: Sorption processes in soils as influenced by pore water velocity: 1 Theory. *Soil Science*, 135: 267-274, 1983.

Alexander, M.: How toxic are toxic chemicals in soil? *Environmental Science and Technology*, 29: 2713-2717, 1995.

Atkins, P. and De Paula, J.: *Atkins' Physical Chemistry*, 7th edition. Oxford University Press Inc., New York, USA, 2002.

Bailey, G.W. and White, J.L.: Soil-pesticide relationships, adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 12: 324-332, 1964.

Barriuso, E., Baer, U. and Calvet, R.: **Dissolved organic matter and adsorption-desorption of Dimefuron, Atrazine, and Carbetamide by soils.** *Journal of Environmental Quality*, 21: 359-367, 1992.

Barriuso, E., Laird, D.A., Koskinen, W.C. and Dowdy, R.H.: Atrazine resorption from smectites. *Soil Science Society of America Journal*, 58: 1632-1638, 1994.

Beulke, S. and Malkomes, H.P.: Effects of the herbicides metazachlor and dinoterb on the soil microflora and the degradation and sorption of metazachlor under different environmental conditions. *Biology and Fertility of Soils*, 33: 467-471, 2001.

Boesten, J.J., Van der Pas, L.J.T. and Smelt, J.J.: Field test of a mathematical model for non-equilibrium transport of pesticides in soil. *Pesticide Science*, 25: 187-203, 1989.

Boivin, A., Cherrier, R., Perrin-Ganier, C. and Schiavon, M.: Time effect on bentazone sorption and degradation in soil. *Pest Management Science*, 60: 809-814, 2004.

Boivin, A., Amellal, A., Schiavon, M. and Van Genuchten, M.Th.: 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) sorption and degradation dynamics in three agricultural soils. *Environmental Pollution*, 138: 92-99, 2005.

Bolan, N.S. and Baskaran, S.: Biodegradation of 2,4-D herbicide as affected by its adsorption-desorption behaviour and microbial activity of soils. *Australian Journal of Soil Research*, 34: 1041-1053, 1996.

Bouchard, D.C.: Sorption of vinclozolin and atrazine on four geosorbents. *Pesticide Science*, 55: 1095-1102, 1999.

Bouchard, D.C. and Wood, A.L.: Pesticide sorption on geologic material of varying organic carbon content. *Toxicology and Industrial Health*, 4: 341-349, 1988.

Brrigs, G.G.: Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 29: 1050-1059, 1981.

Celis, R. and Koskinen, W.C.: An isotopic exchange method for the characterization of the irreversibility of pesticide sorption-desorption in soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47: 782-790, 1999.

Chiou, C.T., Shoup, T.D. and Porter, P.E.: Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of non-ionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Organic Geochemistry*, 8: 9-14, 1985.

Clay, S.H. and Koskinen, W.C.: Characterization of Alachlor and Atrazine desorption from soil. *Weed Science*, 38: 74-80, 1990.

Cox, L.: Sorption-desorption of Imidacloprid and its metabolites in soils. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45: 1468-1472, 1997.

Cryer, S.A.: Determining kinetic and nonequilibrium sorption behavior for Chlopyrifos using a hybrid batch/column experiment. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 53: 4103-4109, 2005.

Dinelli, G., Accinelli, C., Vicari, A. and Catizone, P.: Comparison of the persistence of Atrazine and Metolachlor under field and laboratory conditions. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 48: 3037-3043, 2000.

Durović, R.: Razvoj i primena metoda mikroekstrakcije u čvrstoj fazi za određivanje pesticida u različitim tipovima zemljišta. *Doktorska disertacija*. Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beogradu, 2010, str. 1-103.

Durović, R. and Đorđević, T.: Assessment of pesticide levels in plant products from agricultural area of Belgrade, Serbia. *The Book of Abstracts The 11th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 11)*, Portorož, Slovenia, 2010a, p. 91.

Durović, R. and Đorđević, T.: Assessment of pesticide levels in soil from agricultural area of Belgrade, Serbia. *The Book of Abstracts The 11th European Meeting on Environmental Chemistry (EMEC 11)*, Portorož, Slovenia, 2010b, p. 92.

Durović, R., Gajić Umiljendić, J., Cupać, S. and Ignjatović, Lj.: Solid phase microextraction as an efficient method for characterization of the interaction of pesticides with different soil types. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 21: 985-994, 2010c.

- Đurović, R., Gajić Umiljendić, J. and Đorđević, T.:** Effects of organic matter and clay content in soil on pesticide adsorption processes. *Pesticides and Phytomedicine*, 24(1): 51-57, 2009.
- Đurović, R., Đorđević, T., Šantrić, Lj., Gašić, S. and Ignjatović, Lj.:** Headspace solid phase microextraction method for determination of triazine and organophosphorus pesticides in soil. *Journal of Environment Science and Health. Part B: Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes*, 45: 626-632, 2010d.
- Dyson, J.S., Beulke, S., Brown, C.D. and Lane, M.C.G.:** Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. *Journal of Environmental Quality*, 31: 613-618, 2002.
- Ellgehausen, H., D'Hondt, C. and Fuerer, R.:** Reversed-phase chromatography as a general method for determining octan-1-ol/water partition coefficients. *Pesticide Science*, 12: 219-227, 1981.
- Farenhorst, A. and Bowman, B.T.:** Competitive sorption of Atrazine and Metolachlor in Soil. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 33: 671-682, 1998.
- Felso, A. and Dahm, P.A.:** Sorption of organophosphorus and carbamate insecticides by soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 27: 557-563, 1979.
- Ferrell, J.A. and Vencill, W.K.:** Flumioxazin soil persistence and mineralization in laboratory experiments. *Journal of Agriculture Food Chemistry*, 51: 4719-4721, 2003.
- Guering, W.F. and Boyd, S.A.:** Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents. *Water Research*, 31: 1504-1512, 1997.
- Gupta, S. and Gajbbiye, V.T.:** Adsorption-desorption, persistence, and leaching behavior of dithiopyr in an alluvial soil of India. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 37: 573-587, 2002.
- Gupta, S. and Gajbbiye, V.T.:** Adsorption-desorption, persistence and leaching behavior of thifluzamide in alluvial soil. *Chemosphere*, 57: 471-480, 2004.
- Gustafson, D.I.:** Groundwater ubiquity score: a simple method for assessing pesticide leachability. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 8: 339-357, 1989.
- Hamaker, J.W. and Goring, C.A.I.:** Turnover of pesticide residues in soil. In: *Bound and Conjugated Pesticide Residues* (Kaufmann D.D., Still G.C., Paulson G.D., Bandal S.K., eds.). ACS Symposium Ser. No 29, Chapter 17, American Chemical Society, Washington DC, USA, 1975, pp. 219-243.
- Hance, R.J.:** The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. *Weed Research*, 5: 98-107, 1965a.
- Hance, R.J.:** Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbent. *Weed Research*, 5: 108-114, 1965b.
- Hance, R.J.:** Influence of pH, exchangeable cation and the presence of organic matter on the adsorption of some herbicides by montmorillonite. *Canadian Journal of Soil Science*, 49: 357-364, 1969.
- Haq, R., Lindstrom, F.T., Freed, V.H. and Sexton, R.:** Kinetic study of the sorption of 2,4-D on some clays. *Environmental Science and Technology*, 2: 207-211, 1968.
- Harris, C. I. and Warren, G.F.:** Adsorption and desorption of herbicides by soil. *Weeds*, 12: 120-126, 1964.
- Hassett, J.J., Banwart, W.L., Wood, S.G. and Means, J.C.:** Sorption of α -naphthol: implications concerning the limits of hydrophobic sorption. *Soil Science Society of America Journal*, 45: 38-42, 1981.
- Hodson, J. and Williams, N.A.:** The estimation of the adsorption coefficient (K_{oc}) for soils by high performance liquid chromatography. *Chemosphere*, 17: 67-77, 1988.
- Johnson, D.H., Shaner, D.L., Deane, J., Mackersie, L.A. and Tuxhorn, G.:** Time-dependent adsorption of Imazethapyr to soil. *Weed Science*, 48: 769-775, 2000.
- Johnson, M.D., Keintab, T.M. and Weber, W.B.:** A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 14. Characterization and Modeling of Phenanthrene Desorption Rates. *Environmental Science and Technology*, 35: 1688-1695, 2001.
- Kab, M. and Brown, C.D.:** Adsorption of ionisable pesticides in soils. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 188: 149-217, 2006.
- Kan, A.T. and Tomson, M.B.:** Effect of pH concentration on the transport of naphthalene in saturated aquifer media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 5: 235-251, 1990.
- Kan, A.T., Fu, G. and Tomson, M.B.:** Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environmental Science and Technology*, 28: 859-867, 1994.
- Karickhoff, S.W.:** Organic pollutant sorption in aquatic systems. *Journal of Hydraulic Engineering, ASCE – American Society of Civil Engineers*, 110: 707-735, 1984.
- Kaune, A., Bruggeman, R., Sharma, M. and Kettrup, A.:** Soil adsorption coefficients of *s*-triazines estimated with a new gradient HPLC method. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 46: 335-343, 1998.
- Laird, D.A., Yen, P.Y., Koskinen, W.C., Steinhelmer, T.R. and Schwarzenbach, R.H.:** Sorption of atrazine on soil clay components. *Environmental Science and Technology*, 28: 1054-1061, 1994.
- Lampert, S.M., Porter, P.E. and Schieferstein, R.H.:** Movement and sorption of chemicals applied to the soil. *Weeds*, 13: 185-190, 1965.

- Lebmann, R.G., Fontaine, D.D. and Olberding, L.L.:** Soil degradation of flumetsulam at different temperatures in the laboratory and field. *Weed Research*, 33: 187-195, 1993.
- Lindstrom, F.T., Haque, R. and Cosbow, W.R.:** Adsorption from solution. III. New model for the kinetics of adsorption-desorption processes. *Journal of Physical Chemistry*, 74: 495-502, 1970.
- Locke, M.A., Gaston, L.A. and Zablutowicz, R.M.:** Acifluorfen sorption and sorption kinetics in soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 45: 286-293, 1997.
- Ma, L. and Selim, H.M.:** Evaluation of nonequilibrium models for predicting atrazine transport in soils. *Soil Science Society of America Journal*, 61: 1299-1307, 1997.
- Mamy, L. and Barriuso, E.:** Desorption and time-dependent sorption of herbicides in soils. *European Journal of Soil Science*, 58: 174-187, 2007.
- Marković, M., Cupać, S., Đurović, R., Milinović, J. and Kljajić, P.:** Assessment of heavy metal and pesticide levels in soil and plant products from agricultural area of Belgrade, Serbia. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 58: 341-351, 2010.
- Means, J.C., Wood, S.G., Hassett, J.J. and Banwart, W.L.:** Sorption of amino- and carboxy-substituted polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 16: 93-98, 1982.
- Morrica, P., Barbato, F., Giordano, A., Seccia, S. and Ungaro, F.:** Adsorption and desorption of Imazosulfuron by soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 48: 6132-6137, 2000.
- Moyer, J.R., Hance, R.J. and McKone, C.E.:** The effect of adsorbents on the rate of degradation of herbicides incubated with soil. *Soil Biology and Biochemistry*, 4: 307-311, 1972.
- Nkedi-Kizza, P., Shinde, D., Savabi, M.R., Ouyang, Y. and Nieves, L.:** Sorption kinetics and equilibria of organic pesticides in carbonatic soils from South Florida. *Journal of Environmental Quality*, 35: 268-276, 2006.
- Novak, J.M., Moorman, T.B. and Karlen, D.L.:** Influence of soil aggregate size on atrazine sorption kinetics. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 42: 1809-1812, 1994.
- Pignatello, J.J. and Xing, B.:** Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environmental Science and Technology*, 30: 1-11, 1996.
- Pusino, A., Vittoia Pinna, M. and Gessa, C.:** Azimsulfuron sorption-desorption on soil. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 52: 3462-3466, 2004.
- Rao, P.S.C. and Jessup, R.E.:** Development and verification of simulation models for describing pesticide dynamics in soils. *Ecological Modelling*, 16: 67-75, 1982.
- Roberts, T.R.:** Assessing the environmental fate of agrochemicals. *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 31: 325-335, 1996.
- Savage, K.E. and Wauchope, R.D.:** Fluometuron adsorption-desorption equilibria in soil. *Weed Science*, 22: 106-110, 1974.
- Sawbney, B.L., Pignatello, J.J. and Steinberg, S.M.:** Determination of 1,2- dibromoethane (EDB) in field soils. *Journal of Environmental Quality*, 17: 149-152, 1988.
- Schlebaum, W., Schraa, G. and Riemsdijk, W.H.:** Influence of nonlinear sorption kinetics on the slow-desorbing organic contaminant fraction in soil. *Environmental Science and Technology*, 33: 1413-1417, 1999.
- Sheets, T.J.:** The comparative toxicities of four phenylurea herbicides in several soil types. *Weeds*, 6: 413-424, 1958.
- Sherburne, H.R. and Freed, V.H.:** Soil effects on herbicides, adsorption of 3(*p*-Chlorophenyl)-1,1-dimethylurea as a function of soil constituents. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 2: 937-939, 1954.
- Singh, N.:** Sorption behavior of triazole fungicides in Indian soils and its correlation with soil properties. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 50: 6434-6439, 2002.
- Singh, N., Singh, B., Dureja, P. and Sethunathan, N.:** Persistence of phorate in soils: Role of moisture, temperature, preexposure and microorganisms. *Journal of Environmental Science & Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 38: 723-736, 2003.
- Turin, H.J. and Bowman, R.S.:** Sorption behavior and competition of bromacil, napropamide, and prometryn. *Journal of Environmental Quality*, 26: 1282-1287, 1997.
- Upchurch, R.P.:** Effects of 2,4-D and other herbicides on oxidative phosphorylation in mitochondria from cabbage. *Weeds*, 6: 161-165, 1968.
- Von Timme, G., Freshe, H. and Laska, V.:** Zur statistischen Interpretation und graphischen Darstellung des Abbauverhaltens von Pflanzenschutzmittel – Rückständen. II Pflanzenschutz-Nachrichten Bayer, 39: 188-204, 1986.
- Walker, A., Rodriguez-Cruz, M.S. and Mitchell, M.J.:** Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. *Environmental Pollution*, 133: 43-51, 2005.
- Walker, A.:** Use of a simulation model to predict herbicide persistence in the field. *Proceedings European Weed Research Council Symposium: Herbicides – Soil*, Versailles, France, 1973, pp. 240-250.
- Wauchope, R.D., Yeh, S., Linders, J.B., Kloskowski, R., Tanaka, K., Rubin, B., Katayama, A., Kördel, W., Gerstl, Z., Lane, M. and Unsworth, J.B.:** Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Management Science*, 58: 419-445, 2002.

Welhouse, G.J. and Bleam, W.F.: NMR spectroscopic investigation of hydrogen bonding in atrazine. *Environmental Science and Technology*, 26: 959-964, 1992.

Werkbeiser, W.O. and Anderson, S.J.: Effect of soil properties and surfactant on primisulfuron sorption. *Journal of Environmental Quality*, 25: 809-814, 1996.

Wu, S. and Gschwend, P.M.: Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environmental Science and Technology*, 20: 717-725, 1986.

Xue, S.K. and Selim, H.M.: Modeling adsorption-desorption kinetics of alachlor in soils. *Journal of Environmental Quality*, 24: 896-903, 1995.

Yu, Y., Wu, X., Li, S., Fang, H., Zhan, H. and Yu, J.: An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm. *Environmental Pollution*, 141: 428-433, 2006.

Zimdabl, R.I., Cranmer, B.K. and Stroup, W.W.: Use of empirical equations to describe dissipation of metribuzin and pendimethalin. *Weed Science*, 42: 241-248, 1994.

The Processes that Determine the Fate of Pesticides in Soil

SUMMARY

Pesticides are an inevitable part of the environment, because due to the intensive use their remains are frequently detected in nature, particularly in the soil. Regardless the way pesticides get into the soil, their further fate will depend on many factors. Given the complexity of interactions of pesticides and soil, and the fact that the intensity of interaction of the same compound with different soil types is different, the studies of the influence of most important soil parameters on the mentioned interactions are becoming more numerous.

In this paper are presented the processes that determine the fate of pesticides in the soil, as well as the factors that affect these processes. A special emphasis is placed on the adsorption processes, since they determine the concentration of free fraction of pesticide molecules, i.e. of pesticide quantity that may participate in detoxification processes including degradation and mobility.

Keywords: Pesticides; Soil; Adsorption; Degradation; Migration