

Uklanjanje fungicida karbendazima iz vodene otopine adsorpcijom na različitim vrstama zeolita

Pavlinović, Anica

Undergraduate thesis / Završni rad

2019

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:037641>

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

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

Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split](#)



SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

**UKLANJANJE FUNGICIDA KARBENDAZIMA IZ VODENE
OTOPINE ADSORPCIJOM NA RAZLIČITIM VRSTAMA
ZEOLITA**

ZAVRŠNI RAD

ANICA PAVLINOVIĆ

Matični broj: 985

Split, rujan 2019.

SVEUČILIŠTE U SPLITU
KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE
TEHNOLOGIJE
KEMIJSKO INŽENJERSTVO

UKLANJANJE FUNGICIDA KARBENDAZIMA IZ VODENE
OTOPINE ADSORPCIJOM NA RAZLIČITIM VRSTAMA
ZEOLITA

ZAVRŠNI RAD

ANICA PAVLINOVIĆ

Matični broj: 985

Split, rujan 2019.

**UNIVERSITY OF SPLIT
FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY
UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY
CHEMICAL ENGINEERING**

**REMOVAL OF CARBENDAZIM FUNGICIDE FROM AQUEOUS
SOLUTION BY ADSORPTION ON DIFFERENT ZEOLITES**

BACHELOR THESIS

ANICA PAVLINOVIĆ

Parent number: 985

Split, September 2019

Sveučilište u Splitu
Kemijско-tehnološki fakultet u Splitu
Sveučilišni preddiplomski studij kemijske tehnologije: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti
Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo
Tema rada je prihvaćena na 19. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Doc. dr. sc. Ivona Nuić

UKLANJANJE FUNGICIDA KARBENDAZIMA IZ VODENE OTOPINE ADSORPCIJOM NA RAZLIČITIM VRSTAMA ZEOLITA

Anica Pavlinović, matični broj: 985

Sažetak: U ovom radu ispitana je mogućnost primjene različitih vrsta zeolita - prirodnog zeolita klinoptilolita (PZ), njegova homoionskog Na - oblika (NaZ3) te sintetskog Zeolite Socony Mobil-5 zeolita (ZSM-5) za uklanjanje fungicida karbendazima iz vodene otopine početne koncentracije $\gamma_0 \approx 5$ mg/L. Uklanjanje je provedeno procesom adsorpcije šaržnim postupkom pri sobnoj temperaturi miješanjem zeolita i vodene otopine karbendazima u inkubatorskoj tresilici brzinom od 140 okr/min. Proces je praćen mjerenjem pH vrijednosti u određenim vremenskim intervalima te je određivana ravnotežna koncentracija karbendazima na HPLC uređaju. Najbolju učinkovitost uklanjanja od $\approx 95\%$ pokazao je ZSM-5 zeolit, dok je učinkovitost PZ-a i NaZ3 bila u rasponu od 19,5 do 23,3%, odnosno od 22,5 do 29,0%. Ostatna koncentracija karbendazima nakon obrade na ZSM-5 zeolitu iznosila je 0,31 mg/L, dok je za PZ bila u rasponu od 4,46 do 4,83 mg/L te za NaZ3 u rasponu od 3,98 do 4,88 mg/L. Sve ostatne koncentracije bile su iznad propisanih maksimalno dopuštenih koncentracija (MDK) u vodi, koje za svaki pojedini pesticid iznose 0,10 $\mu\text{g/L}$, odnosno 0,50 $\mu\text{g/L}$ za ukupne pesticide. Da bi se povećala učinkovitost PZ nužno je poboljšati njegova adsorpcijska svojstva za organskim komponentama iz vode modifikacijom s organskim surfaktantima. Nadalje, u svrhu smanjenja ostatne koncentracije karbendazima ispod MDK daljnja istraživanja trebalo bi usmjeriti na višestupanjsku adsorpciju na sintetskom ili modificiranom PZ šaržnim postupkom ili postupkom u koloni.

Ključne riječi: karbendazim, fungicid, pročišćavanje voda, prirodni zeolit, ZSM-5

Rad sadrži: 41 stranica, 18 slika, 7 tablica, 40 referenci

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Prof. dr. sc. Marina Trgo - predsjednik
2. Doc. dr. sc. Ivana Smoljko - član
3. Doc. dr. sc. Ivona Nuić - član, mentor

Datum obrane: 30. rujna 2019.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu, Ruđera Boškovića 35.

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split
Faculty of Chemistry and Technology in Split
Undergraduate study of Chemical Technology: Chemical Engineering

Scientific area: Technical Sciences

Scientific field: Chemical Engineering

Thesis subject was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session No. 19

Supervisor: Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor

REMOVAL OF CARBENDAZIM FUNGICIDE FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION ON DIFFERENT ZEOLITES

Anica Pavlinović, parent number: 985

Abstract: This paper investigated the possibility of using different types of zeolite - natural zeolite (NZ) clinoptilolite, its homoionic Na - form (NaZ3) and synthetic Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5), for the removal of carbendazim fungicides from aqueous solution of initial concentration $\gamma_0 \approx 5$ mg/L. The adsorption was performed by batch process at room temperature, by mixing zeolites and carbendazim solution in an incubator shaker at a speed of 140 rpm. The process was monitored by measuring pH at specific time intervals and equilibrium concentration of carbendazim by HPLC. The best removal efficiency of $\approx 95\%$ was achieved by ZSM-5 zeolite, while the efficiency of NZ and NaZ3 was in the range 19.5 - 23.3% and 22.5 - 29.0%, respectively. The residual concentration of carbendazim after treatment on ZSM-5 zeolite was 0.31 mg/L, while for NZ and NaZ3 was in the range of 4.46 - 4.83 mg/L, and of 3.98 - 4.88 mg/L, respectively. All residual concentrations were above the maximum permissible levels (MPL) in water, which for each pesticide equals to 0.10 $\mu\text{g/L}$, and 0.50 $\mu\text{g/L}$ for total pesticides. In order to increase the efficiency of NZ, it is necessary to improve its adsorption properties for organic components from water by modification with organic surfactants. Furthermore, for the purpose of reducing the residual concentration of carbendazim below the MPL, further studies should be focused on multistage adsorption on a synthetic ZSM-5 zeolite or modified NZ by batch or column method.

Keywords: carbendazim, fungicide, water treatment, natural zeolite, ZSM-5

Thesis contains: 41 pages, 18 figures, 7 tables, 40 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Ph. D. Marina Trgo, Full professor - Chair person
2. Ph. D. Ivana Smoljko, Assistant professor - Member
3. Ph. D. Ivona Nuić, Assistant professor - Member, supervisor

Defence date: September 30th 2019

Printed and electronic (pdf format) version of thesis is deposited in Library of Faculty of Chemistry and Technology in Split, Ruđera Boškovića 35.

Završni rad izrađen je u Zavodu za inženjerstvo okoliša Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom doc. dr. sc. Ivone Nuić u razdoblju od veljače 2019. do rujna 2019. godine.

Izvedba rada dijelom je financirana sredstvima projekta HRZZ - NAZELLT IP-11-2013-4981 (2014.-2018.).

Analiza koncentracije karbendazima u tekućim uzorcima napravljena je na Fakultetu tehničkih nauka, Univerziteta u Novom Sadu, u Srbiji, na Departmanu za inženjerstvo zaštite životne sredine i zaštite na radu u Laboratoriji za monitoring životne i radne sredine. Ovom prilikom zahvaljujemo svim kolegama na pomoći, savjetima i suradnji, a posebice voditeljici laboratorija doc. dr. sc. Maji Petrović te kolegici Msc. Mladenki Novaković, istraživačkoj suradnici.

*Zahvaljujem mentorici doc. dr. sc. Ivoni Nuić,
na uloženom trudu i pomoći pri osmišljavanju, izradi
i pisanju ovog Završnog rada.*

*Također se zahvaljujem članovima Povjerenstva na korisnim
savjetima i sugestijama pri pisanju rada.*

*Veliko hvala mojoj obitelji na neizmjernej
podršci tijekom studiranja.*

Anica

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

1. Pripraviti standardnu otopinu karbendazima koncentracije 200 mg/L otapanjem 10 mg karbendazima u 50 mL metanola. Iz standardne otopine pripraviti vodenu otopinu karbendazima početne koncentracije $\gamma_0 \approx 5$ mg/L.
2. Provesti uklanjanje karbendazima iz vodene otopine na tri različita uzorka zeolita - prirodnom zeolitu (PZ), njegovu homoionskom Na-obliku (NaZ3) te sintetskom zeolitu Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5), procesom adsorpcije šaržnim postupkom.
3. Odrediti ostatnu koncentraciju karbendazima u vodi nakon kontakta sa zeolitom te izračunati učinkovitost uklanjanja.
4. Na temelju dobivenih rezultata procijeniti potencijal ispitanih zeolita za adsorpciju fungicida karbendazima iz vode.

SAŽETAK

U ovom radu ispitana je mogućnost primjene različitih vrsta zeolita - prirodnog zeolita klinoptilolita (PZ), njegovog homoionskog Na - oblika (NaZ3) te sintetskog Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) zeolita za uklanjanje fungicida karbendazima iz vodene otopine početne koncentracije $\gamma_0 \approx 5$ mg/L. Uklanjanje je provedeno procesom adsorpcije šaržnim postupkom pri sobnoj temperaturi miješanjem zeolita i vodene otopine karbendazima u inkubatorskoj tresilici brzinom od 140 okr/min. Proces je praćen mjerenjem pH vrijednosti u određenim vremenskim intervalima te je određivana ravnotežna koncentracija karbendazima na HPLC uređaju. Najbolju učinkovitost uklanjanja od $\approx 95\%$ pokazao je ZSM-5 zeolit, dok je učinkovitost PZ i NaZ3 bila u rasponu od 19,5 do 23,3%, odnosno od 22,5 do 29,0%. Ostatna koncentracija karbendazima nakon obrade na ZSM-5 zeolitu iznosila je 0,31 mg/L, dok je za PZ bila u rasponu od 4,46 do 4,83 mg/L te za NaZ3 u rasponu od 3,98 do 4,88 mg/L. Sve ostatne koncentracije su iznad propisanih maksimalno dopuštenih vrijednosti u vodi, koje za svaki pojedini pesticid iznose 0,10 $\mu\text{g/L}$, odnosno 0,50 $\mu\text{g/L}$ za ukupne pesticide. Da bi se povećala učinkovitost PZ nužno je poboljšati njegova adsorpcijska svojstva za organskim komponentama iz vode modifikacijom s organskim surfaktantima. Nadalje, u svrhu smanjenja ostatne koncentracije karbendazima ispod MDK daljnja istraživanja trebalo bi usmjeriti na višestupanjsku adsorpciju na sintetskom ili modificiranom PZ šaržnim postupkom ili postupkom u koloni.

Ključne riječi: karbendazim, fungicid, pročišćavanje voda, prirodni zeolit, ZSM-5

SUMMARY

This paper investigated the possibility of using different types of zeolite - natural zeolite clinoptilolite (NZ), its homoionic Na - form (NaZ3) and synthetic Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) zeolite, for the removal of carbendazim fungicide from aqueous solution of initial concentration $\gamma_0 \approx 5$ mg/L. The adsorption was performed by batch process at room temperature, by mixing zeolites and carbendazim solution in an incubator shaker at a speed of 140 rpm. The process was monitored by measuring pH at specific time intervals and equilibrium concentration of carbendazim by HPLC. The best removal efficiency of $\approx 95\%$ was achieved by ZSM-5 zeolite, while the efficiency of NZ and NaZ3 was in the range 19.5 - 23.3% and 22.5 - 29.0%, respectively. The residual concentration of carbendazim after treatment on ZSM-5 zeolite was 0.31 mg/L, while for NZ and NaZ3 was in the range of 4.46 - 4.83 mg/L, and of 3.98 - 4.88 mg/L, respectively. All residual concentrations were above the maximum permissible levels (MPL) in water, which for each pesticide equals to 0.10 $\mu\text{g/L}$, and 0.50 $\mu\text{g/L}$ for total pesticides. In order to increase the efficiency of NZ, it is necessary to improve its adsorption properties for organic components from water by modification with organic surfactants. Furthermore, for the purpose of reducing the residual concentration of carbendazim below the MPL, further studies should be focused on multistage adsorption on a synthetic ZSM-5 zeolite or modified NZ by batch or column method.

Keywords: carbendazim, fungicide, water treatment, natural zeolite, ZSM-5

SADRŽAJ

| | |
|---|----|
| UVOD | 1 |
| 1. OPĆI DIO | 3 |
| 1.1. UPORABA SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA | 4 |
| 1.1.1. ZOOCIDI | 5 |
| 1.1.2. HERBICIDI | 5 |
| 1.1.3. FUNGICIDI | 6 |
| <i>1.1.3.1. KARBENDAZIM</i> | 6 |
| 1.2. UTJECAJ SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA NA OKOLIŠ | 8 |
| 1.3. OSTACI PESTICIDA U OKOLIŠU | 10 |
| 1.4. ŠTETNO DJELOVANJE PESTICIDA NA ZDRAVLJE LJUDI | 13 |
| 1.5. UKLANJANJE PESTICIDA IZ OKOLIŠA | 15 |
| 1.6. PRIMJENA ZEOLITA ZA UKLANJANJE PESTICIDA IZ OKOLIŠA | 17 |
| 2. EKSPERIMENTALNI DIO | 22 |
| 2.1. PRIPRAVA POČETNE OTOPINE KARBENDAZIMA | 23 |
| 2.1.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KARBENDAZIMA U OTOPINI | 23 |
| 2.1.2. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE KARBENDAZIMA | 24 |
| 2.2. UKLANJANJE KARBENDAZIMA IZ PRIPRAVLJENE OTOPINE | 24 |
| 3. REZULTATI I RASPRAVA | 28 |
| 3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA pH VRIJEDNOSTI I RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE KARBENDAZIMA | 29 |
| 4. ZAKLJUČAK | 34 |
| 5. LITERATURA | 36 |

UVOD

Intenziviranjem poljoprivredne proizvodnje zbog povećane potrebe za hranom, povećava se i uporaba sredstava za zaštitu bilja, tj. pesticida. Najčešće upotrebljavana sredstva su zoocidi (za suzbijanje štetnih sisavaca i kukaca), herbicidi (za suzbijanje korova) i fungicidi (za suzbijanje štetnih mikroorganizama). Pri prekomjernoj uporabi kao i zbog nepravilne primjene i needuciranosti ljudi, pesticidi uvelike zaostaju u okolišu. Štoviše, zrakom mogu dospjeti u područja vrlo udaljena od mjesta primjene. Procjenjuje se da samo oko 80% primijenjenih pesticida dospije na njihova ciljna područja. Jedan od glavnih problema pri uporabi ovih organskih spojeva u poljoprivredi je mogućnost njihova ispiranja iz tla u površinske i podzemne vode, a visoko pokretni pesticidi su posebice zabrinjavajući. Pesticidi tako na razne načine mogu dospjeti u hranidbeni lanac te uzrokovati štetno djelovanje na zdravlje ljudi, poremećaj rada organa ili njihovo oštećenje te trovanja koja mogu biti akutna ili kronična.¹ Zbog tako štetnog djelovanja na zdravlje ljudi, propisane su vrlo niske maksimalno dopuštene koncentracije (MDK) od 0,50 µg/L za ukupne te 0,10 µg/L za pojedinačne pesticide.² Slijedom navedenog važno je razviti učinkovite, a ekonomski isplative metode uklanjanja pesticida iz okoliša. Adsorpcija na aktivnom ugljenu je najčešće korištena tehnologija za pročišćavanje vode onečišćene pesticidima i drugim opasnim kemikalijama.³ Međutim, zbog visoke cijene aktivnog ugljena sve je veći interes za pronalaskom prirodnih materijala koji su lako dostupni, a time i jeftini. Primjer takvih materijala su zeoliti koji su zbog svoje kemijske, fizikalne i strukturne individualnosti izrazito selektivni i imaju visoki kapacitet sorpcije štetnih tvari. U ovome radu ispitan je kapacitet različitih vrsta zeolita - prirodnog zeolita (PZ), njegova homoionskog Na - oblika (NaZ3) te sintetskog zeolita ZSM-5 u uklanjanju fungicida karbendazima iz vodene otopine. Na temelju dobivenih rezultata procijenjen je potencijal uporabe navedenih zeolita u obradi voda onečišćenih pesticidima.

1. OPĆI DIO

1.1. UPORABA SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA

Iracionalna upotreba sredstava za zaštitu bilja (SZB), tj. pesticida, s ciljem intenziviranja poljoprivredne proizvodnje uvelike je doprinijela onečišćenju okoliša (zraka, tla i vode) te ugrožavanju prirodnih resursa. Svrha uporabe SZB je sprječavanje ili smanjenje šteta od štetnih organizama. Da bi ono bilo uspješno potrebno je vrstu štetnog organizma prepoznati i odrediti, a zatim na osnovi poznavanja ekoloških, bioloških i drugih svojstava izabrati najpogodnije mjere zaštite bilja. SZB su mješavine aktivnih i dodatnih tvari u određenim koncentracijama koje tvore formulirani pripravak, a namijenjeni su za sljedeće uporabe:

- zaštitu bilja ili njihovih proizvoda od štetnih organizama ili za sprječavanje djelovanja takvih organizama
- djelovanje na same životne procese bilja, npr. na rast
- konzerviranje biljnih proizvoda
- suzbijanje ili sprječavanje rasta neželjenih vrsta biljaka.⁴

SZB se dijele na više načina; prema načinu primjene razlikuju se formulacije SZB koje se primjenjuju u tekućem obliku - prskanjem, raspršivanjem, zalijevanjem (slika 1.1) i u krutom obliku – zaprašivanjem i rasipanjem granula.



Slika 1.1. Primjena sredstava za zaštitu bilja: a) prskanjem ručno i b) pomoću uređaja.^{5,6}

Prema podrijetlu SZB dijele se na kemijska i biološka dok je najčešća podjela prema vrsti štetnog organizma kojeg se suzbija. Na temelju toga razlikuju se:

- Zoocidi - sredstva za suzbijanje ili odbijanje štetnih sisavaca i kukaca
- Herbicidi - sredstva za suzbijanje korova
- Fungicidi - sredstva za suzbijanje štetnih gljiva i pesudogljiva
- Algicidi - sredstva za suzbijanje algi
- Ostala sredstva - regulatori rasta biljaka te njihovi metaboliti, razgradni i reakcijski produkti.⁷

Svako SZB prije stavljanja na tržište mora biti registrirano ili imati odgovarajuću dozvolu Ministarstva poljoprivrede. Prema podacima Ministarstva poljoprivrede u razdoblju od 2004. do 2007. uvezeno je od 3600 do 4300 tona SZB-a, a proizvedeno od 3800 do 5400, tona što ukupno iznosi od 7500 do 9600 tona SZB-a. Većina SZB-a se koristi u poljoprivredi i za to postoje okvirni podaci o primijenjenim godišnjim količinama, međutim za njihovu primjenu na nepoljoprivrednim površinama ne postoje nikakvi podaci o primijenjenim količinama.⁸

1.1.1. ZOOCIDI

Najpoznatiji zoocidi su insekticidi koji suzbijaju štetne kukce, a prema načinu djelovanja dijele se na sistemične i nesistemične insekticide. Sistemični insekticidi su namijenjeni za suzbijanje insekata koji sišu biljne sokove i nekih koji se hrane grizenjem. Primjenjuju se tretiranjem tla pa ulazeći u biljne sokove od napada štetnika štite i nadzemne organe biljke. Neki sistemični insekticidi zbog kontaktnog djelovanja suzbijaju više vrsta štetnika. Nesistemični insekticidi na kukce djeluju kada su s njima u kontaktu, a neki tek kada se hranom unesu u organizam kukca.⁷

1.1.2. HERBICIDI

Herbicidi su kemijski spojevi koji svojim djelovanjem suzbijaju i/ili zaustavljaju rast neželjenih biljnih vrsta. Svaki herbicid ima svoj spektar djelovanja, što znači da svaki djeluje samo na određene korovne vrste. Da bi se njihov spektar djelovanja proširio može se kombinirati više herbicida različitog načina djelovanja. Nakon što dođu u kontakt s biljkom ometaju normalno funkcioniranje njenih fizioloških procesa.⁷

1.1.3. FUNGICIDI

Fungicidi su organske ili anorganske tvari pomoću kojih se suzbijaju gljive i pseudogljive koje se nalaze na biljkama, na i u sjemenu ili na drvetu. Prema kemijskom sastavu mogu biti anorganski i organski. Anorganski fungicidi imaju površinsko djelovanje jer nakon primjene ostaju na površini biljnih organa i onemogućuju infekcije. Takvi fungicidi se moraju primjeniti preventivno prije nego infekcija nastupi. Organski fungicidi se dijele na dvije podskupine:

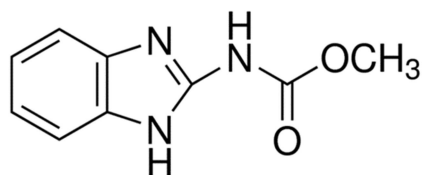
- nesistemični, tj. kontaktni fungicidi s površinskim djelovanjem
- sistemski i ograničeno sistemski fungicidi.

Nesistemski, kontaktni fungicidi djeluju preventivno, tj. onemogućuju bolest. Primjenom sistemskog fungicida određeni postotak njegove aktivne tvari ostaje na površini pa tada djeluje kao fungicid s površinskim djelovanjem. Drugi dio aktivne tvari sistemskog fungicida ulazi u biljku iz površinskih stanica te se širi stabljikom i listom i tako djeluje nepovoljno na patogen koji se nalazi u unutrašnjosti biljnih organa. Upravo zbog djelovanja na parazite u unutrašnjosti biljnih organa neki sistemski fungicidi uz preventivno djelovanje imaju također i kurativno, tj. terapijsko djelovanje jer suzbijaju patogene nakon ostvarene infekcije, odnosno liječe bolest. Sistemski se fungicidi kreću uzlazno prema vrhu biljaka, prema korijenu ili u oba smjera. Primjena sistemskih fungicida treba biti racionalna te samo onda kada imaju izrazitu prednost nad fungicidima s površinskim djelovanjem.

Biofungicidi su posebna skupina fungicida, tj. pripravci biološkog podrijetla. U biofungicide se ubrajaju pripravci koji su na osnovi mikroorganizama, prirodnih spojeva biljaka i infektivnih čestica. U Hrvatskoj je jedini registrirani biofungicid pripravak na osnovi spora gljive *Trichoderma harzianum*. Poznavanje mehanizma djelovanja fungicida je iznimno važno zbog sprječavanja i usporavanja razvoja otpornosti pri suzbijanju uzročnika bolesti.⁷

1.1.3.1. KARBENDAZIM

Karbendazim je fungicid koji se ubraja u kemijsku podskupinu benzimidazola. Dobiva se iz 2-aminobenzimidazola kojemu je primarna amino skupina supstituirana s metoksikarbonilnom skupinom. Struktura karbendazima prikazana je na slici 1.2.



Slika 1.2 Strukturna formula karbendazima.⁹

Kemijske je formule $C_9H_9N_3O_2$, ima molekulska masu od 191,19 g/mol, a IUPAC ime mu je metil benzimidazol-2-ilkarbamate. Sistemski je fungicid s ljekovitim i zaštitnim djelovanjem, inhibira mitozu i staničnu diobu. Pripravci na osnovi karbendazima široko su korišteni za tretiranje biljnih bolesti na mnogo usjeva, uključujući žitarice, sjeme uljane repice, šećernu i stočnu repu, kukuruz, zatim za zaštitu paleži cvijeta i rodnih izboja na šljivi, breskvi, nektarini, marelici, trešnji, višnji itd.¹⁰

Tablica 1.1. Pripravci koji sadrže karbendazim.¹¹

| Pripravak | Aktivna tvar |
|---------------|--|
| Bavistin FL | Karbendazim (50%) |
| Zino | Karbendazim (50%) |
| Prelude SP | Karbendazim (39,30%) Prokloraz (10,60%) |
| Impact C | Karbendazim (15%) Flutriafol (9,40%) |
| Superpact C | Karbendazim (15%) Flutriafol (15%) |
| Duett | Karbendazim (12,50%) Epoksikonazol (12,50%) |
| Palis C | Karbendazim (12,50%) Propikonazol (6,25%) |
| Porto | Karbendazim (13,30%) Tebukonazol (16,70%) |
| Respect 250 C | Karbendazim (12,50%) Epoksikonazol (12,50%) |

Pripravcima (tablica 1.1 te slika 1.3) koji sadrže karbendazim istekle su registracije, a krajnji rok za njihovu primjenu i prodaju zaliha bio je 1. 1. 2015. godine te više nisu na popisu dozvoljenih sredstava za zaštitu bilja registriranih u Republici Hrvatskoj.



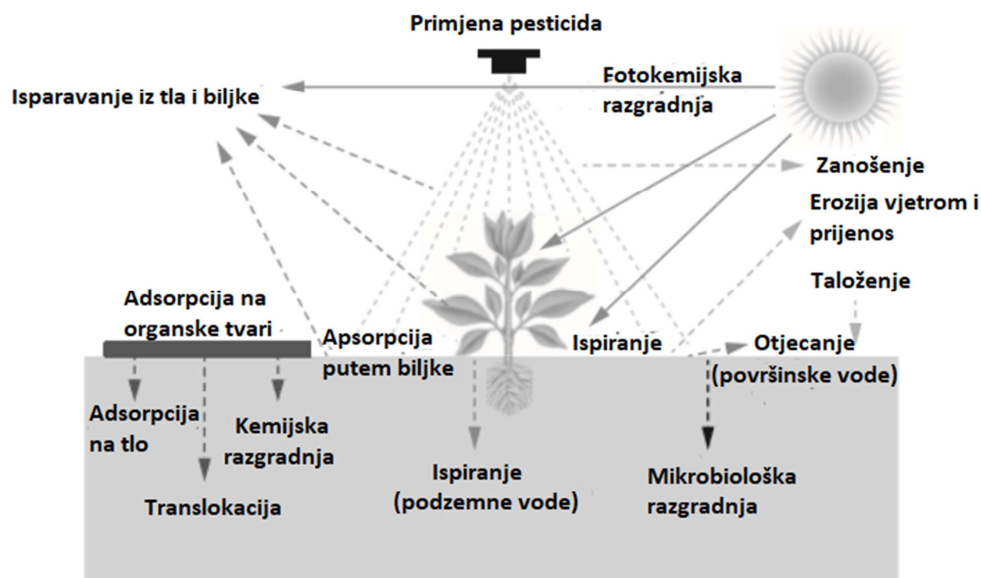
Slika 1.3. Neka od sredstava koja sadrže karbendazim: a) Bavistin FL, b) Zino, c) Impact C.¹²⁻¹⁴

Iako sredstva sa sadržajem karbendazima više nisu dozvoljena za tretiranje bilja, još uvijek je moguće pronaći njihove ostatke u okolišu. Nacionalnim akcijskim planom za postizanje održive uporabe pesticida se utvrđuju ciljevi i mjere radi smanjenja rizika i štetnih djelovanja pesticida na zdravlje ljudi i okoliš.¹⁵ Sukladno uputama na etiketama proizvoda ili rješenjima o dozvoli pesticida treba poštovati ograničenja primjene pesticida radi zaštite okoliša, voda i biološke raznolikosti.¹⁵

1.2. UTJECAJ SREDSTAVA ZA ZAŠTITU BILJA NA OKOLIŠ

Na temelju fizikalno-kemijskih svojstava SZB-a procjenjuje se rizik i ocjenjuju predviđene koncentracije u atmosferi. Većina SZB-a registriranih u Republici Hrvatskoj je slabo hlapljiva pa zbog toga njihova primjena ne predstavlja značajnu opasnost za atmosferu, ako se obavlja u skladu s dobrom poljoprivrednom praksom i uputama za primjenu. Tretiranje sredstvima za zaštitu bilja iz zraka (iz letjelica, tj. zrakoplova ili helikoptera) u Republici Hrvatskoj je zabranjeno. Najveća količina SZB-a u okolišu dopiye u tlo gdje njihovo ponašanje ovisi o tipu tla, njihovim svojstvima, mikrobiološkoj aktivnosti tla i klimatskim uvjetima.⁷

Aktivna tvar nekog sredstva za zaštitu bilja uslijed kontakta s komponentama tla ulazi u niz fizikalno-kemijskih i bioloških procesa koji izravno utječu na učinkovitost i ponašanje SZB-a u okolišu (slika 1.4).



Slika 1.4. Ponašanje sredstava za zaštitu bilja u okolišu (prirodi).³

Svako SZB u tlu podliježe različitim procesima (adsorpcija, ispiranje, isparavanje, apsorpcija živim organizmima i biljkama) koji uzrokuju smanjenje njegove koncentracije u tlu ili njegovu razgradnju (fotokemijski, kemijski i mikrobiološki procesi). Navedeni procesi izravno utječu na postojanost SZB-a i na razdoblje kroz koje će ostati u tlu u aktivnom obliku te zbog toga predstavljaju moguću opasnost za okoliš. Manje postojana SZB za okoliš predstavljaju manju opasnost i što je neko sredstvo sklonije adsorpciji, manje će biti podložno ispiranju u podzemne vode.

Sredstva za zaštitu bilja na etiketi imaju naznačenu dozu ili koncentraciju u kojoj se primjenjuju. Svaka koncentracija utvrđena je eksperimentalno za svaku kulturu i patogene kako bi imala optimalno djelovanje uz minimalan rizik za okoliš. Naznačena doza predstavlja količinu sredstva izraženu u kilogramu (kg) ili litri (L) po jedinici površine, a koncentracija predstavlja postotak sredstva za zaštitu bilja u vodi. Važno je pravilno rasporediti količinu pripravka kako bi ga pravilno primijenili i dobili dobro djelovanje.¹⁶ Nepravilnom primjenom, SZB dospjevaju na neželjenu površinu, a u površinske vode mogu dospjeti zanošenjem vjetra. Aktivne tvari iz SZB-a mogu dospjeti i do podzemnih voda, a načini dospijevanja ovise o raznim čimbenicima od kojih su najvažniji fizikalno-kemijska svojstva aktivne tvari, način primjene, doba godine u kojem se SZB primjenjuje, vremenski uvjeti prije, tijekom i nakon primjene te svojstva tla. Kraška područja, laka i pjeskovita tla kao i tla s malim udjelom organske tvari su područja u kojima su podzemne vode najugroženije. Zalihe voda nisu neiscrpe pa zato ekološka svijest svakog pojedinca igra važnu ulogu u očuvanju i njihovoj zaštiti

jer do onečišćenja može vrlo lako doći. Primjena SZB-a poštujući zadana ograničenja i dobru poljoprivrednu praksu te propise o vodama sprječava njihovu pojavu u površinskim i podzemnim vodama iznad MDK.⁷

Prema strategiji i akcijskom planu zaštite biološke i krajobrazne raznolikosti Republike Hrvatske određuje se održivo korištenje SZB-a i mineralnih gnojiva u poljoprivrednoj proizvodnji. To se postiže smanjenjem uporabe pesticida širokog spektra, uporabom selektivnih pesticida, poticanjem korištenja bioloških metoda te poboljšanjem nadzora i edukacije o korištenju kemijskih SZB-ova u poljoprivredi.¹⁵

1.3. OSTACI PESTICIDA U OKOLIŠU

Korištenjem pesticida na bilju i proizvodima biljnog podrijetla zaostaju ostaci pesticida koji nemaju nikakvu hranjivu vrijednost, a mogu predstavljati potencijalni rizik za zdravlje ljudi i životinja. Pridržavanjem propisanih doza, rokova tretiranja te primjenom samo na kulturama za koje je sredstvo odobreno ovisit će hoće li koncentracije ostataka pesticida biti unutar minimalno dopuštenih granica ili će se naći u hrani u nedozvoljenim koncentracijama te tako potencijalno ugroziti zdravlje potrošača. Koncentracija ostatka pesticida ovisi o:

- količini sredstva koje je primijenjeno
- poljoprivrednoj kulturi
- najkraćem vremenskom razdoblju koje je prošlo od posljednjeg tretiranja
- broju primjena i fizikalno-kemijskim svojstvima SZB-a.

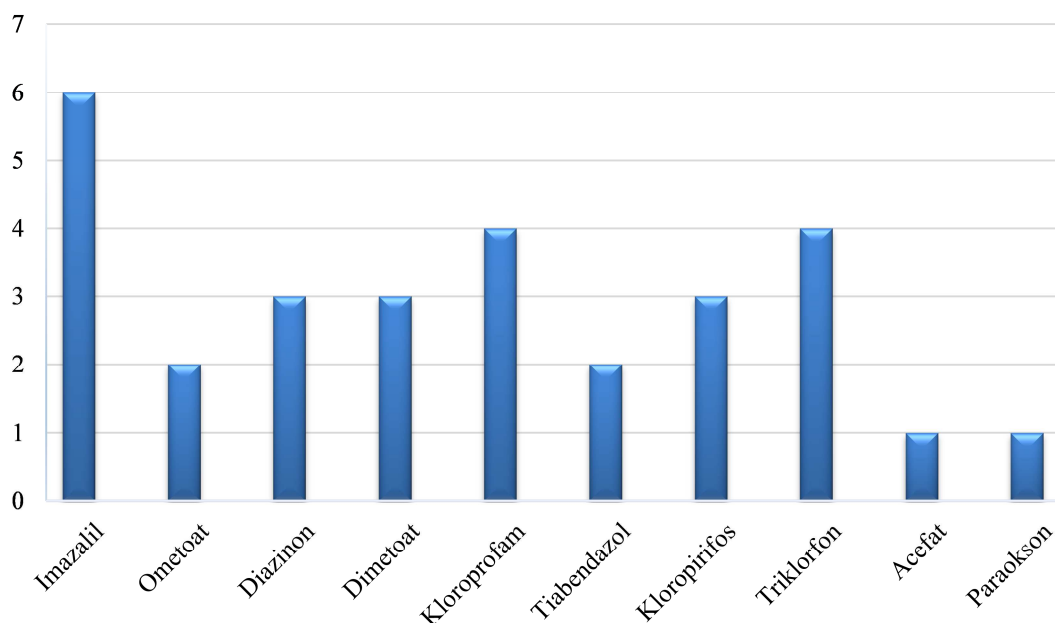
Svako sredstvo ima najmanji sigurnosni vremenski interval koji je potreban da bi se razgradilo do vremena žetva ili berbe i koji bi spriječio prekoračenje propisanih MDK. Taj vremenski interval ili *karenca* je posebno propisan period za svaku biljnu kulturu i određuje se prema svojstvima sredstva, načinu i količini primjene te metabolizmu aktivne tvari.

Za zaštitu radnika na temelju procjene rizika izloženosti određeno je i vrijeme radne zabrane koje je potrebno proći nakon primjene sredstva, a ovisi o opasnim svojstvima sredstva, načinu i količini primjene.⁷ Zbog zaštite potrošača Uredbom EZ¹⁷ propisane su MDK kako ne bi došlo do izlaganja neprihvatljivim razinama pesticida.

MDK ostataka pesticida predstavlja najvišu zakonski dopuštenu koncentraciju ostatka pesticida na ili u hrani ili hrani za životinje, koja je određena temeljem dobre poljoprivredne prakse u svrhu zaštite osjetljive populacije potrošača. MDK se izražava u mg/kg proizvoda. MDK za karbendazim iznosi 0,1 mg/kg prema odredbama Uredbe EZ.^{17,18} MDK za svaki pojedini pesticid u vodi za ljudsku potrošnju iznosi 0,10 µg/L, odnosno 0,50 µg/L za ukupne pesticide (zbroj svih pesticida određenih kvantitativno u postupku praćenja).² Poštivanjem uputa primjene na etiketi sredstva propisana MDK neće se prekoračiti. Sukladno tome povećana primjena SZB-a u odnosu na dopuštenu količinu uzrokovat će povišene koncentracije ostataka pesticida u ili na tretiranom bilju. Također osim ostataka pesticida koji su posljedica izravne primjene SZB-a na određenim kulturama, ostaci mogu biti pronađeni i na susjednim usjevima koji nisu bili tretirani. Procjena rizika za ljude zbog izloženosti ostacima pesticida uspoređuje se s toksikološkim referentnim vrijednostima prihvatljivog dnevnog unosa i akutnom referentnom dozom. Količina tvari koja se može dnevno unositi u organizam svaki dan tijekom života bez štetnih učinaka predstavlja prihvatljivi dnevni unos, dok količina tvari koja se može unijeti jednim obrokom ili tijekom jednog dana, a bez štetnih učinaka predstavlja akutnu referentnu dozu. Osim hranom biljnog podrijetla ostaci pesticida mogu biti uneseni u organizam i hranom životinjskog podrijetla. Ostaci pesticida u životinjski organizam mogu dospjeti ako se životinje hrane tretiranim biljem. Zbog toga se za hranu životinjskog podrijetla također određuju MDK ostataka pesticida. Nadalje fiziološki procesi životinjskog organizma aktivnu tvar mogu pohraniti, distribuirati kroz organizam ili razgraditi i eliminirati. Metabolizam u organizmu životinja može mijenjati strukturu aktivnih tvari iz SZB-a, a time i njihova toksikološka svojstva te ih pretvoriti u reaktivniji oblik.⁷

Rizik od unosa ostataka pesticida u organizam ovisi o količini prisutnih ostataka u hrani kao i o količini hrane koja se konzumira, a sadrži ostatke pesticida. Ovisno o samim prehrambenim navikama populacije, procijenjeni unos ostataka se uspoređuje s toksikološkim parametrima te na temelju toga donosi odluka je li rizik od konzumacije tih proizvoda prihvatljiv za zdravlje ljudi.⁷ Nacionalnim programom praćenja ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog podrijetla⁸ ustanovljuju se količine ostataka pesticida u hrani te se tako stječe uvid o količinama pesticida koji prelaze MDK te tako predstavljaju rizik za ljude. Provođenjem monitoringa dobiva se uvid u količinu ostataka pesticida u hrani na tržištu Republike Hrvatske te kontrola nedopuštene uporabe SZB-a te se sprječava rizik za ljude ako količine ostataka pesticida

prelaze MDK. U slučaju da sadržaj pesticida u uzorcima prelazi MDK poduzimaju se odgovarajuće mjere. Aktivne tvari za koje su bile izmjerene vrijednosti iznad MDK u razdoblju provođenja programa monitoringa od 2007. do 2012. prikazane su na slici 1.5.⁸



Slika 1.5. Aktivne tvari i broj uzoraka u kojima su potvrđena prekoračenja MDK u razdoblju od 2007. do 2012.⁸

Neke od navedenih tvari u vrijeme provedbe monitoringa su već bile zabranjene na razini Europske unije pa tako SZB koja sadrže te aktivne tvari nisu bila registrirana u Hrvatskoj. Ministarstvo poljoprivrede je neke tvari zabranilo u međuvremenu prema uredbama EU.⁸ U skladu sa Zakonom o održivoj uporabi pesticida¹⁵ i Pravilnikom o uspostavi akcijskog okvira za postizanje održive uporabe pesticida¹⁹, uređaji za primjenu pesticida koje koriste profesionalni korisnici podliježu redovitim pregledima. Održavanjem uređaja u ispravnom stanju postiže se:

- bolja kvaliteta primjene SZB-a, tj. najbolja pokrivenost zaštitnim sredstvima
- ekonomičnost primjene, tj. uštede u potrošnji
- smanjenje negativnog utjecaja na okoliš, zdravlje ljudi i životinja.

Svi uređaji za primjenu pesticida moraju biti barem jednom pregledani, a redoviti pregledi uređaja za primjenu pesticida treba obaviti jednom u 3 godine, osim novih uređaja (kupljenih nakon 1. 1. 2013.) koji prvi pregled trebaju obaviti u razdoblju

od 5 godina. Za nove uređaje prije prve uporabe, a najkasnije tri mjeseca od kupnje, treba predati zahtjev ispitnoj stanici radi dobivanja znaka o obavljenom pregledu. Redovite preglede mogu obavljati samo ispitne stanice s ovlaštenjem Ministarstva poljoprivrede koje na svojoj web stranici objavljuje njihov popis. Nakon uspješnog pregleda, ispitne stanice izdaju vlasniku stroja izvještaj o obavljenom pregledu i označavaju prskalicu ili raspršivač znakom o obavljenom pregledu. Od pregleda su izuzete sve ručne prskalice, leđne prskalice na mehanički, baterijski i motorni pogon i leđni raspršivači na motorni pogon. Ukoliko se korisnici ovih uređaja ne pridržavaju navedenih propisa slijede odgovarajuće novčane kazne u iznosu od 2.000,00 do čak 50.000,00 kn ovisno o prekršaju.¹⁵

1.4. ŠTETNO DJELOVANJE PESTICIDA NA ZDRAVLJE LJUDI

Zbog široke i neprikladne primjene pesticida te njihova sporog raspadanja dolazi do onečišćenja okoliša (vode, tla i zraka) kao i do negativnog utjecaja na zdravlje ljudi. Izloženost sredstvima za zaštitu bilja je moguća putem ishrane tretiranim biljkama pri čemu sredstva hranom mogu ući u hranidbeni lanac životinja i čovjeka. Nakon izloženosti pesticidima može doći do poremećaja rada organa ili njihova oštećenja te trovanja, koje može biti akutno (nakon jednokratne kratkotrajne izloženosti) ili kronično (nakon dugotrajne ili ponavljane izloženosti). Važno je napomenuti da svaka izloženost ostacima pesticida u hrani ne znači nužno i trovanje, nego postoji rizik od istoga. Štetno djelovanje pesticida na zdravlje osim o načinu i trajanju izloženosti, ovisi i o dozi koja se preko kože i ostalih sluznica može resorbirati u krvotok i ući u tkiva i organe. Pri rukovanju pesticidima najveća izloženost je putem kože i to posebice pri pripremi škropiva, unatoč relativno kratkoj izloženosti. Pri primjeni škropiva izloženost je manja upravo zbog smanjene koncentracije sredstva u vodenoj otopini. Na koži se na mjestu dodira mogu pojaviti lokalna oštećenja ako sredstvo ima opasna svojstva nadraživanja ili izazivanja alergijskih reakcija.

Pesticidi u organizam mogu ući i dišnim sustavom tijekom pripreme i primjene udisanjem plinova, para i aerosola koje sadrže komponente SZB-a. Dišni sustav je važan put njihova ulaska u organizam zbog dospijevanja plinova i para u pluća te na taj način ulaska u krvotok i trovanja. Najviša razina izloženosti dišnog sustava je pri samoj

primjeni sredstva i to zbog trajanja primjene, ali zbog razrijeđenosti sredstva rijetko dolazi do prekomjerne izloženosti. Rizik za zdravlje ovisi o vrsti i koncentraciji aktivne i dodatnih tvari, o obliku, o opasnim svojstvima, kao i o količini SZB-a, načinu i vremenu izloženosti. Na temelju svojstava koja mogu imati štetno djelovanje na zdravlje, SZB mogu biti označena kao:

- vrlo otrovna, otrovna ili štetna
- nagrizajuća
- nadražujuća
- alergogena
- karcinogena
- mutagena
- reproduktivno toksična
- hlapljiva,

a simboli i oznake koji moraju biti istaknuti na etiketi sredstva će upozoriti na propisane mjere zaštite (slika 1.6).⁷



Slika 1.6. Znakovi upozorenja na etiketi sredstava za zaštitu bilja.⁶

U cilju smanjenja neželjenog unosa SZB u organizam bitno je ne konzumirati hranu i piće tijekom rada s pesticidima te održavati dobru higijenu nakon završetka rada.⁷ Prilikom ulijevanja tekućih pesticida u uređaj za primjenu potrebno je koristiti lijevak da ne dođe do prolijevanja. Zaštitnu opremu i uređaje za primjenu nakon završenog tretiranja očistiti. Otpadne vode, od ispiranja uređaja za primjenu, ne izlijevati u odvodne cijevi ili druge vodene tokove, nego ih ponovno upotrijebiti za tretiranje već tretiranih površina. Uređaji za primjenu se ne smiju prepuniti, uvijek mora ostati barem 5% prazne zapremine rezervoara. Treba strogo voditi računa o karenci. Ponovno korištenje ambalaže je zabranjeno, a praznu ambalažu je nakon primjene pesticida potrebno isprati, što se obavlja na mjestu gdje se sredstvo primjenjivalo.⁶ Pri korištenju karbendazima u svrhu tretiranja biljaka potrebno je primijeniti odgovarajuće mjere za smanjenje rizika i zaštitu:

- vodenih organizama - održavanjem odgovarajuće udaljenosti između tretiranih područja i površinskih voda
- ptica i sisavaca - odgovarajućim vremenskim periodom primjene i izborom sredstava koji onemogućavaju doticaj ptica i sisavaca sa sredstvom te tako smanjuju izloženost
- primjenitelja - nošenjem prikladne zaštitne odjeće i zaštite za lice ili sigurnosnih naočala prilikom miješanja, punjenja, primjene i čišćenja uređaja za primjenu.⁷

Karbendazim na zdravlje može imati mutageno djelovanje, može toksično djelovati na jetru i utjecati na proizvodnju estrogena. Ima slabu topljivost u vodi, hlapljiv je te slabije pokretljiv pa se može zadržati u tlu te u vodi u određenim uvjetima dugo vremena.²⁰

1.5. UKLANJANJE PESTICIDA IZ OKOLIŠA

Pesticidi se u okolišu zadržavaju dugo vremena jer nisu biorazgradljivi, tj. ne postoje mikroorganizami koji ih mogu razgraditi. Često su prisutni u različitim medijima u okolišu - tlu, sedimentu, kanalizaciji i podzemnim vodama pa je ovisno o tome potrebno kombinirati različite postupke remedijacije. Primjenom različitih metoda kao što su niskotemperaturna toplinska desorpcija, bioremedijacija, spaljivanje i

fitoremedijacija nastoji se ukloniti pesticide iz okoliša. Svaka tehnologija uklanjanja ima svoje prednosti i nedostatke. U tablici 1.2 prikazana je usporedba njihove učinkovitosti.²¹

Tablica 1.2. Usporedba učinkovitosti različitih tehnologija uklanjanja pesticida.²¹

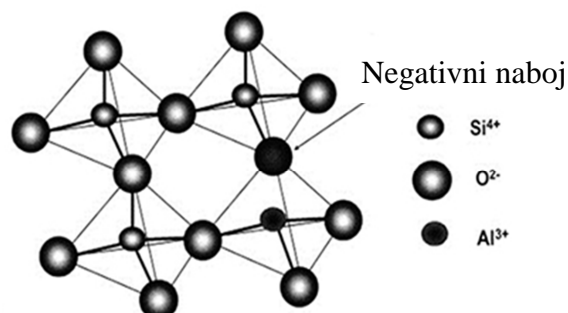
| Tehnologija | Trajanje, mjeseci | Vrsta medija | Učinkovitost, % |
|------------------------------|------------------------|--|-----------------|
| Niskotemperaturna desorpcija | 0,75 | Zemlja, mulj i sediment | 82,0 - 98,0 |
| Spaljivanje | 1 | Zemlja, mulj i sediment | 99,9 |
| Bioremedijacija | 3,1 (<i>ex situ</i>) | Zemlja, mulj, sediment i podzemne vode | 99,8 |
| Fitoremedijacija | Nema podataka | Zemlja, mulj, sediment i podzemne vode | 80,0 |

Postupci remedijacije bi u idealnim uvjetima trebali potpuno razgraditi spojeve bez stvaranja međuprodukata. Najčešće primjenjivani postupci remedijacije tla onečišćenog pesticidima su niskotemperaturna toplinska desorpcija i spaljivanje. Niskotemperaturnom toplinskom desorpcijom moguće je ukloniti poluhlapljive i hlapljive organske komponente iz tla i sedimenta. Zasniva se na zagrijavanju medija pri temperaturi od 150 do 540 °C u svrhu isparavanja organskih komponenti. Uklanjanje pesticida iz tla i sedimenta spaljivanjem odvija se oksidacijom organskih komponenti pod utjecajem topline i kisika. U prvoj fazi spaljivanja pri temperaturi od 540 do 990 °C nastaju organske hlapljive tvari, dok u drugoj fazi spaljivanja pri 870 do 1200 °C dolazi do potpunog razaranja organskih tvari. Prednost ovih postupaka je potpuno uklanjanje pesticida, međutim zbog transporta medija do spalionice povećava se rizik od onečišćenja te cijena cjelokupnog procesa. Bioremedijacija je proces samopročišćavanja koji se inače odvija u prirodi mikrobiološkom razgradnjom organskih tvari. Istodobno se odvijaju tri različita procesa: oksidacija, biosinteza i autooksidacija pri čemu su krajnji produkti CO₂ i H₂O, bez stvaranja međuprodukata. Fitoremedijacijom kao ekološki prihvatljivom tehnologijom, tlo i sediment se pročišćavaju primjenom biljaka za razgradnju, asimilaciju, metabolizam ili detoksikaciju onečišćujućih tvari. Sustav korijenja utječe na fizikalno-kemijska svojstva tla, a biljke djeluju kao katalizator mikrobog rasta i aktivnosti čime se pojačava potencijal biorazgradnje.²¹ Razvijene su i

različite tehnike uklanjanja pesticida iz vode kao što je adsorpcija na aktivnom ugljenu - jedna od najraširenijih tehnika uklanjanja pesticida i drugih opasnih kemijskih tvari iz onečišćenih voda. Međutim zbog često visoke cijene ovih tehnologija povećan je interes za uporabom prirodnih materijala kao što su zeoliti. Zbog široke rasprostranjenosti njihovih nalazišta u svijetu te lake dostupnosti, prirodni zeoliti čine obradu onečišćenih voda ekonomski isplativijom.³

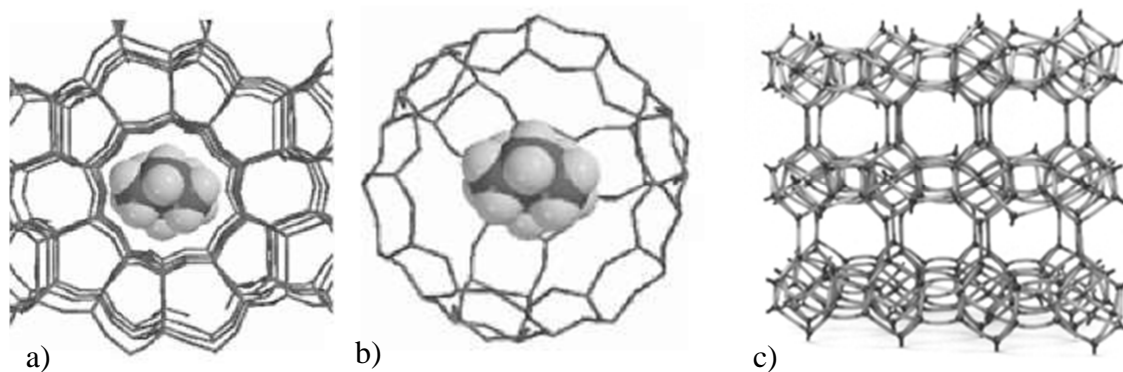
1.6. PRIMJENA ZEOLITA ZA UKLANJANJE PESTICIDA IZ OKOLIŠA

Zeoliti su prirodni ili sintetski alumosilikatni minerali alkalijskih i zemnoalkalijskih metala. Njihova struktura se sastoji od međusobno povezanih tetraedričkih SiO_4 i AlO_4^- jedinica (slika 1.7) koje formiraju umreženu strukturu sa šupljinama i kanalima različitog oblika i veličine.²²



Slika 1.7. Primarne SiO_4 i AlO_4^- jedinice u strukturi zeolita.²³

Šupljine i kanali u prirodnim zeolitima sadrže takozvanu „zeolitnu vodu“ koja čini 10 - 25% njihove mase.²⁴ Pri povišenim temperaturama ili tlaku vrlo lako dolazi do procesa dehidracije, kao i hidracije u kontakti zeolita s vodom ili vodenim otopinama. Zeoliti imaju svojstva molekularnih sita, dopuštajući samo specifičnim molekulama da difundiraju unutar njihovih pora. Primjerice, zeolit Y ili faujasite (slika 1.8a), s promjerom pora od 7,4 Å (1 Å = 0,1nm) dopušta ulazak molekula veličine sličnih neopentanu, dok ZSM-5 (slika 1.8b), s kanalima promjera od 5,3 do 5,6 Å, može adsorbirati molekule do veličine cikloheksana. Prirodni zeolit klinoptilolit (slika 1.8c) ima promjer kanala od 3,9 do 5,4 Å.²²



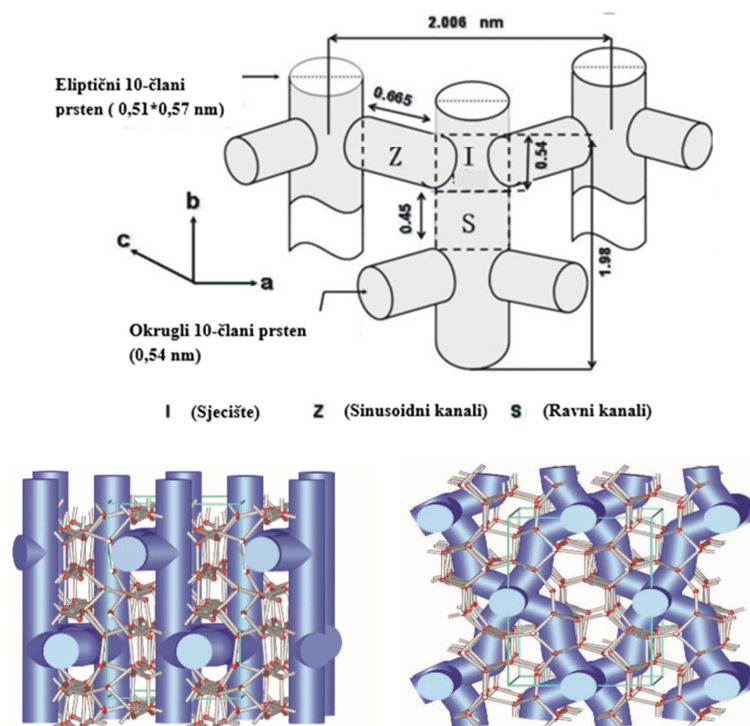
Slika 1.8. Kristalna struktura zeolita: a) faujasita, tj. zeolita Y, b) ZSM-5 i c) prirodnog klinoptilolita.^{25,26}

AlO_4^- jedinice u strukturi zeolita moraju biti kompenzirane kationima (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) kako bi se održala elektroneutralnost kostura.²² Ti kationi imaju slabiju elektrostatsku vezu s alumosilikatnom strukturom, koja omogućava njihovu pokretljivost i mogućnost zamjene s kationima iz otopine u stehiometrijskom odnosu. Strukturni atomi aluminijska i silicijeva su preko zajedničkih atoma kisika međusobno vezani kemijskim vezama. Zbog toga što svaki zeolit ima jedinstvenu strukturu postoje različiti tipovi kationske selektivnosti, koja se može definirati kao mjera sklonosti izmjenjivača prema jednom ionu u odnosu na drugi. Zeoliti s većim Si/Al omjerom pokazuju sklonost prema većim, slabo hidratiziranim kationima dok zeoliti s manjim Si/Al omjerom imaju veću sklonost za pokretljivije, manje katione. Njihova je selektivnost više kontrolirana međureakcijom kation-kostur nego što je kontrolirana međureakcijom kation-voda. Što se tiče dvovalentnih kationa, zeoliti preferiraju katione većeg promjera.²⁴ Broj adsorpcijskih mjesta u zeolitu ovisi o Si/Al omjeru pa tako različite vrste zeolita imaju različita adsorpcijska svojstva. Nanoporozna, uređena i trodimenzionalna struktura zeolite čini materijalima od velike praktične važnosti. Mikroporozni zeoliti (promjer pora $d < 2$ nm) zbog svojih jedinstvenih svojstava imaju široku primjenu u vrlo specifičnim područjima - kao kiselinski katalizatori i adsorbenti, u procesima pročišćavanja, u petrokemijskoj industriji itd.²⁷

Većina zeolita ima dvije vrste poroznosti: primarnu i sekundarnu. Primarna poroznost povezana je s kristalnom strukturom zeolita i u osnovi ovisi o vrsti strukture. Karakterizira je volumen mikropora s veličinom pora. Nesavršenosti, uključujući nedostatke nastale tijekom rasta kristala zeolita, kao i oštećenja nastala različitim postupcima obrade, uzrokuju sekundarnu poroznost, odnosno prisutnost mezopora ($2 < d$

< 50 nm) i makropora ($d > 50$ nm).²⁸ Sekundarna poroznost ne ovisi izravno o kristalnoj strukturi zeolita, a karakterizira je raspodjela veličine pora i vanjska površina. Zajedno, primarna i sekundarna poroznost određuju teksturu sorbenta. Struktura je definirana raspodjelom atoma ili iona u prostoru i na površini dok je tekstura definirana detaljnom geometrijom praznog prostora u česticama samog materijala. Poroznost je pojam povezan s teksturom i odnosi se na porozni prostor u materijalu. Međutim, kod zeolita, većina poroznosti određena je kristalnom strukturom. Budući da raspoloživost pora može ovisiti o omjeru dimenzija kanala i molekula u strukturi, tada dostupna unutarnja površina može ovisiti o veličini molekula u otopini i može biti različita za različite komponente otopine (efekt molekularnog sita).²⁹

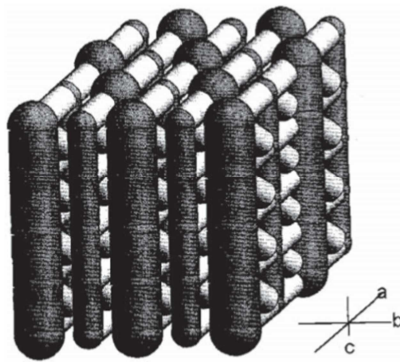
Sintetski zeolit ZSM-5 pripadnik „MFI“ skupine zeolita, Si/Al omjera > 5 , ubraja se u najčešće proučavane zeolite te je jedan od komercijalno najznačajnijih zeolita. Sintezu ZSM-5 katalizatora prvi su izveli Argauer i Landolt, što je patentirano od strane Mobil Oil Corporation 1972. godine. Kisela svojstva čine ga dobrim katalizatorom, adsorbentom itd.³⁰ Koristi se u naftnoj industriji za pretvaranje metanola u složene ugljikovodike u postupcima metanol-benzin, kao i u alkilaciji aromatskih spojeva i njihovom naknadnom odvajanju. Značajna količina mikropora pronađena je u svim zeolitima ZSM-5. Mikroporozna struktura ovog zeolita sastoji se od sjecišta ravnih i sinusoidnih kanala (slika 1.9).³¹



Slika 1.9. Shematski prikaz sustava strukturalnih kanala u ZSM-5 zeolitu.^{31,32}

Ravni kanali imaju pore s otvorima definiranim presjekom 10-članih prstenova od 0,54 - 0,57 nm, a sinusoidni kanali eliptične pore presjeka 0,51 - 0,54 nm. Presjeci su šupljine promjera 0,8 nm. Jedno od najvažnijih katalitičkih svojstava ZSM-5 je selektivnost oblika. To je posljedica njegove primarne mikroporozne strukture i osnova je za većinu njegovih uspješnih primjena.³¹

Prirodni zeolit klinoptilolit pojednostavljene formule $(\text{Na}, \text{K})_6 \text{Si}_{30} \text{Al}_6 \text{O}_{72} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ najrasprostranjeniji je prirodni zeolit u svijetu.²⁴ Kao i svi prirodni zeoliti ima trodimenzionalnu strukturu koja se sastoji od strukturnih šupljina međusobno povezanih kanalima određenog oblika i veličine (slika 1.10).



Slika 1.10. Kanali u strukturi klinoptilolita.²⁴

Zeoliti se često upotrebljavaju u različitim industrijama kao katalizatori, ionski izmjenjivači i adsorbenti visokog kapaciteta sorpcije i izravnih ionoizmjenivačkih svojstava. Zbog mogućnosti zamjene iona iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina mogu se primjenjivati i u procesu mekšanja vode, za uklanjanje NH_4^+ , iona teških metala te radioaktivnih iona iz otopina voda kao i pri pripravi vode za ljudsku potrošnju. Ionsko izmjenjivački kapacitet je različit za svaku vrstu zeolita, a za klinoptilolit on je relativno mali te mu selektivnost za određene katione ide $\text{Cs} > \text{Rb} > \text{K} > \text{NH}_4 > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Na} > \text{Ca} > \text{Fe} > \text{Al} > \text{Mg} > \text{Li}$.³³ Zagrijavanjem se iz zeolita uklanja voda te tako unutar strukture ostaju slobodni kanalići zbog kojih zeoliti imaju svojstvo molekulskih sita. Samo molekule manjih dimenzija mogu proći kroz male pore zeolita, snažno se adsorbiraju i ostaju zarobljene u porama. To svojstvo zeolita može se primijeniti za uklanjanje vlage iz plinova te organskih spojeva, za selektivno uklanjanje plinova te za adsorpciju freona u hladnjacima. Mogu se primjenjivati i u procesu mekšanja vode zbog mogućnosti zamjene iona iz vlastite strukture s kationima iz vodenih otopina te za uklanjanje NH_4^+ u postupcima obrade otpadnih voda i kod

pripreme vode za piće. Mogu se koristiti kao dodaci mineralnim gnojivima zbog sposobnosti adsorbiranja i zadržavanja vode kao i mnogih hranjivih tvari.³⁴ Kako bi se povećala adsorpcijska i ionoizmjenivačka svojstva te pronašli novi način primjene zeolita provodi se modifikacija prirodnih zeolita koja može biti fizikalna i kemijska. Fizikalnom modifikacijom dolazi do promjene površinskih svojstava zeolita te do migracije kationa čime se utječe na njihov položaj u strukturi i na otvor pora, a uporabom kiselina, lužina, kationskih i anionskih površinski aktivnih tvari te anorganskih soli izvodi se kemijska modifikacija prirodnih zeolita.³⁵

Određeni sintetski zeoliti su se pokazali kao učinkoviti adsorbenti u uklanjanju pesticida iz vodenih otopina, gdje na uspješnost adsorpcije uvelike utječe mobilnost samih pesticida.³

U ovome radu ispitat će se mogućnost primjene prirodnog zeolita klinoptilolita i njegova homoionskog Na-oblika, kao i sintetskog zeolita ZSM-5 u uklanjanju fungicida karbendazima iz vodene otopine.

2. EKSPERIMENTALNI DIO

2.1. PRIPRAVA POČETNE OTOPINE KARBENDAZIMA

Vodena otopina karbendazima početne koncentracije $\gamma_0 \approx 5$ mg/L pripravljena je razrjeđenjem 1,25 mL standardne otopine karbendazima koncentracije 200 mg/L u 48,75 mL ultračiste vode. Prethodno je standardna otopina karbendazima ($\gamma = 200$ mg/L) pripravljena otapanjem precizno na analitičkoj vagi odvagane mase 10 mg karbendazima u 50 mL metanola. U pripremljenoj početnoj otopini određena je točna početna koncentracija karbendazima te početna pH vrijednost.

2.1.1. ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE KARBENDAZIMA U OTOPINI

Točna početna koncentracija karbendazima, γ_0 , u pripremljenoj otopini kao i ravnotežna koncentracija karbendazima, γ_e , nakon provedene adsorpcije u svim je uzorcima određena metodom tekućinske kromatografije visoke djelotvornosti (*eng.* High Performance Liquid Chromatography, HPLC) na uređaju prikazanom na slici 2.1.



Slika 2.1. HPLC uređaj 1260 (Infinity Agilent).

Osnovni konstrukcijski dijelovi HPLC uređaja su rezervoar za pokretnu fazu (otapalo), pumpa, injektor, predkolona, kolona (Zorbax Extend C18, 150x4.6x5 mm) za odjeljivanje i detektor. Kao pokretne faze koristile su se voda i acetonitril u omjeru 50:50, pri protoku od 0,8 mL/min. Voda i acetonitril moraju biti visoke čistoće pa su prije mjerenja oslobođeni od eventualno prisutnih otopljenih plinova ili suspendiranih čestica vakuum filtracijom. Injektirani volumen od 10 µL uzorka putuje s pokretnom fazom kroz kolonu, a na detektoru se očita valna duljina. Iz površine ispod dobivenih pikova izračunana je koncentracija karbendazima.

2.1.2. ODREĐIVANJE pH VRIJEDNOSTI OTOPINE KARBENDAZIMA

Početna pH vrijednost otopine karbendazima kao i pH vrijednost svih uzoraka u odabranim vremenskim intervalima tijekom provedbe eksperimenta mjerila se na uređaju prikazanom na slici 2.2.



Slika 2.2. Multiparametarski uređaj 340i (WTW GmbH).

2.2. UKLANJANJE KARBENDAZIMA IZ PRIPRAVLJENE OTOPINE

Uklanjanje karbendazima iz pripravljene otopine provedeno je procesom adsorpcije šaržnim postupkom na tri različita uzorka zeolita - na prirodnom zeolitu

klinoptilolitu (PZ) (slika 2.3a), na njegovu natrijevom (NaZ3) obliku (slika 2.3b) te na sintetskom ZSM-5 zeolitu (slika 2.3c).



Slika 2.3. a) PZ veličine čestica 0,09 - 0,56 mm, b) NaZ3 veličine čestica 0,6 - 0,8 mm i c) ZSM-5 veličine čestica 0,0045 mm.

Prirodni zeolit klinoptilolit je mineral heulanditne skupine sa $\text{Si/Al} > 4$, a budući da je sadržaj izmjenjivih iona $\text{Ca} > (\text{Na} + \text{K} + \text{Mg})$, radi se o Ca-obliku klinoptilolita. Prevođenje prirodnog zeolita u homoionski Na-oblik provedeno je kemijskom aktivacijom s otopinom natrijeva klorida (NaCl) uravnoteženjem tijekom pet dana 2 g prirodnog zeolita (PZ) sa 100 mL otopine NaCl ($c = 2 \text{ mol/L}$) pri 37°C uz miješanje u inkubatorskoj tresilici (slika 2.4) brzinom od $\approx 230 \text{ okr/min}$. Nakon uravnoteženja otopina je filtrirana, a talog ispiran tri puta s otopinom $c(\text{NaCl}) = 0,1 \text{ mol/L}$, dva puta s otopinom $c(\text{NaCl}) = 0,05 \text{ mol/L}$ i na kraju četiri puta s etanolom. Zatim je provedeno testiranje na potpunost uklanjanja NaCl s otopinom AgNO_3 do negativne reakcije na kloride. Na kraju je zeolit osušen u sušioniku pri 60°C te pohranjen u eksikator.³⁶



Slika 2.4. Laboratorijska tresilica „Heidolph Unimax 1010“.

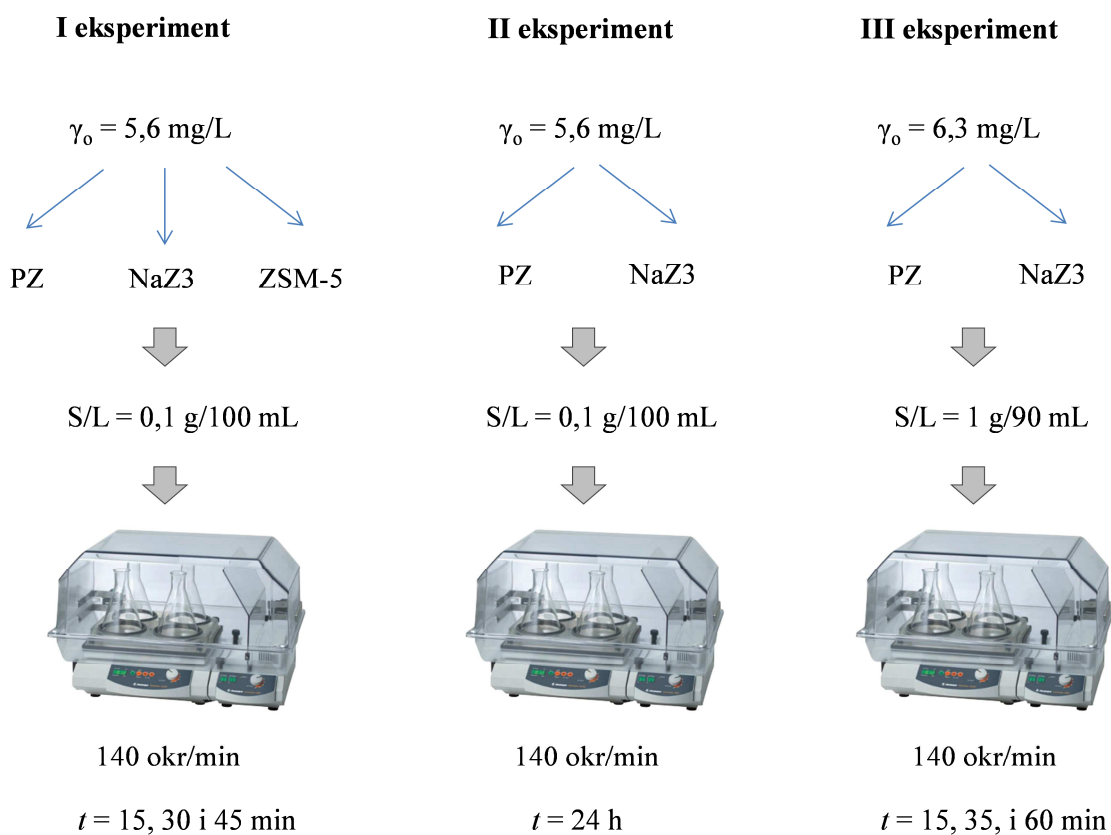
Učinkovitost kemijske aktivacije ovisi o smještaju određenog broja izmjenjivih kationa na teško izmjenjivim i nedostupnim mjestima.³⁶

Osnovne karakteristike sintetskog zeolita ZSM-5 (proizvođač Acros Organics, Geel, Belgija) dane su u tablici 2.1.³⁷

Tablica 2.1. Osnovne karakteristike sintetskog zeolita ZSM-5.³⁷

| Svojstvo | ZSM-5 |
|--|-------|
| Si/Al | 37 |
| Ukupna površina (BET), m ² /g | 390 |
| Volumen mikropora, cm ³ /g | 0,17 |
| Volumen mezopora, cm ³ /g | 0,09 |

Shematski prikaz provedenog eksperimenta s ispitanim eksperimentalnim uvjetima dan je na slici 2.5.



Slika 2.5. Shematski prikaz provedenog šaržnog postupka s eksperimentalnim uvjetima.

Šaržni postupak proveden je pri sobnoj temperaturi ($T = 23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) miješanjem zeolita i vodene otopine karbendazima u poklopljenim staklenim bočicama u inkubatorskoj tresilici brzinom od 140 okr/min. Tijekom trajanja eksperimenta u odabranim vremenskim intervalima praćena je pH vrijednost u suspenzijama. Po završetku svakog eksperimenta suspenzije su filtrirane vakuum filtracijom kroz filter papir (plava vrpca, $\varnothing = 125 \text{ mm}$) te je u svim filtratima određena ravnotežna koncentracija karbendazima na HPLC uređaju. Svi eksperimenti su provedeni uz dvije paralelne probe te su ravnotežna koncentracija karbendazima i pH izražene kao srednja vrijednost dvaju uzoraka.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. REZULTATI ODREĐIVANJA pH VRIJEDNOSTI I RAVNOTEŽNE KONCENTRACIJE KARBENDAZIMA

Vrijednosti pH u suspenzijama praćene u vremenskim intervalima tijekom procesa adsorpcije kao i ravnotežna koncentracija karbendazima u filtratima, za sva tri provedena eksperimenta, prikazane su u tablicama 3.1 - 3.3.

Tablica 3.1. Vrijednosti pH u suspenzijama u vremenskim intervalima te ravnotežne koncentracije karbendazima u filtratu nakon 45 min, tijekom prvog eksperimenta.

| Uzorak zeolita | pH | | | | γ_e , mg/L |
|----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|
| | $t = 0$ min | $t = 15$ min | $t = 30$ min | $t = 45$ min | $t = 45$ min |
| PZ | 7,59 | 6,32 | 6,08 | 6,73 | 4,51 |
| NaZ3 | 7,98 | 6,45 | 6,14 | 7,15 | 3,98 |
| ZSM-5 | 7,57 | 6,18 | 5,66 | 6,21 | 0,31 |

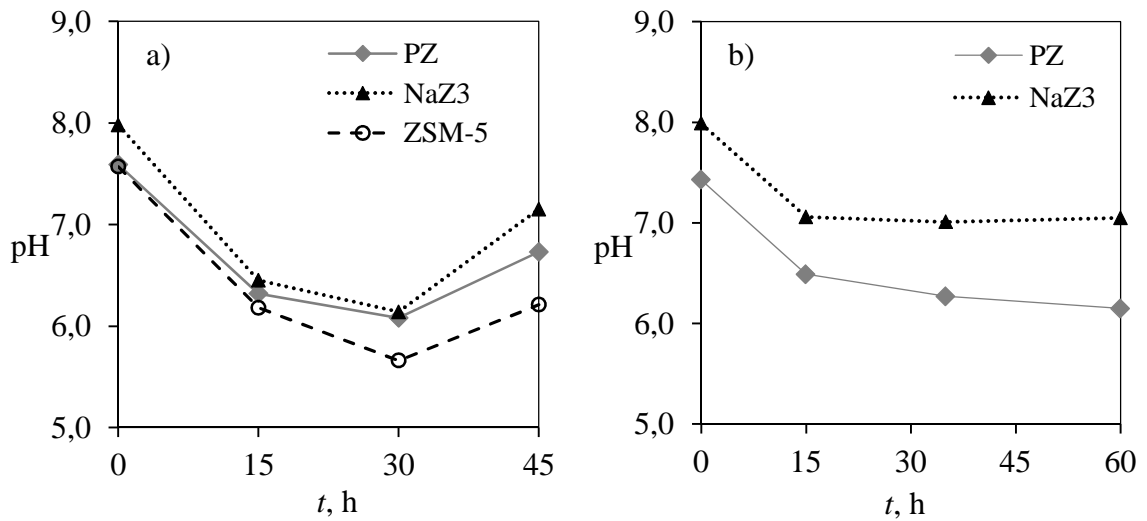
Tablica 3.2. Ravnotežna vrijednost pH i koncentracije karbendazima u filtratu nakon 24 h, tijekom drugog eksperimenta.

| Uzorak zeolita | pH | γ_e , mg/L |
|----------------|------------|-------------------|
| | $t = 24$ h | |
| PZ | 7,16 | 4,46 |
| NaZ3 | 6,32 | 4,19 |

Tablica 3.3. Vrijednosti pH u suspenzijama u vremenskim intervalima te ravnotežne koncentracije karbendazima u filtratu nakon 60 min, tijekom trećeg eksperimenta.

| Uzorak zeolita | pH | | | | γ_e , mg/L |
|----------------|-------------|--------------|--------------|--------------|-------------------|
| | $t = 0$ min | $t = 15$ min | $t = 35$ min | $t = 60$ min | $t = 60$ min |
| PZ | 7,43 | 6,49 | 6,27 | 6,15 | 4,83 |
| NaZ3 | 7,99 | 7,06 | 7,01 | 7,05 | 4,88 |

Promjena pH vrijednosti u vremenu u suspenzijama za vrijeme trajanja procesa adsorpcije za prvi i treći eksperiment prikazana je na slici 3.1.



Slika 3.1. Promjena pH vrijednosti u vremenu u suspenzijama tijekom adsorpcije u: a) prvom eksperimentu i b) trećem eksperimentu.

Prema dobivenim rezultatima može se primijetiti kako suspenzije teže neutralnom pH području. Također, puferski kapacitet prirodnog zeolita i njegova Na-oblika izraženiji su u odnosu na sintetski zeolit ZSM-5.

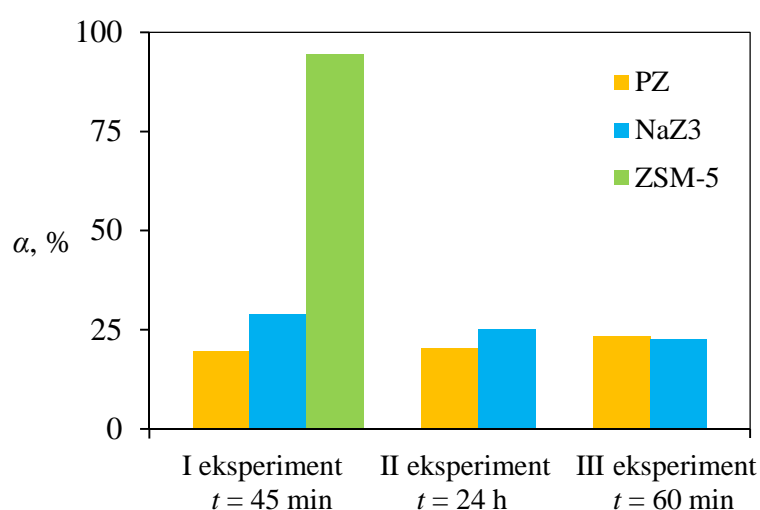
Iz dobivenih rezultata adsorpcije prikazanih u tablicama 3.1 - 3.3, u svrhu kvantificiranja učinkovitosti zeolita, izračunan je postotak uklanjanja karbendazima na zeolitu, α (%), korištenjem izraza:

$$\alpha = \frac{(\gamma_o - \gamma_e)}{\gamma_o} \cdot 100 \quad (3-1)$$

Izračunana učinkovitost uklanjanja prema jednadžbi (3-1) za sva tri provedena eksperimenta prikazana je u tablici 3.4, te na slici 3.2.

Tablica 3.4. Učinkovitost uklanjanja karbendazima na različitim uzorcima zeolita nakon provedbe sva tri eksperimenta.

| Uzorak zeolita | α , % | | |
|----------------|---------------|----------------|-----------------|
| | I eksperiment | II eksperiment | III eksperiment |
| PZ | 19,5 | 20,4 | 23,3 |
| NaZ3 | 29,0 | 25,2 | 22,5 |
| ZSM-5 | 94,5 | - | - |

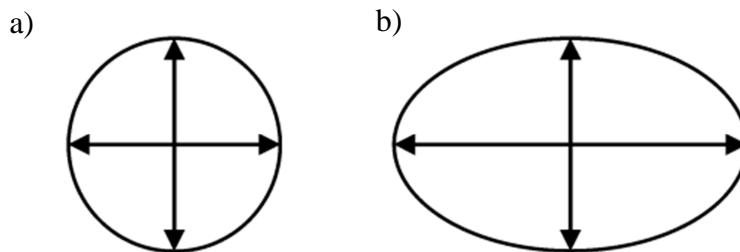


Slika 3.2. Učinkovitost uklanjanja karbendazima na različitim vrstama zeolita u sva tri provedena eksperimenta.

Prema rezultatima u tablici 3.4 te na slici 3.2 uočljiva je u prvom eksperimentu izvrsna učinkovitost (94,5%) sintetskog zeolita ZSM-5 u usporedbi s prirodnim zeolitom PZ (19,5 - 23,3%) i NaZ3 (22,5 - 29,0%). Razlog tome najvjerojatnije je primarna mikroporozna mrežna struktura ZSM-5 zeolita, koja je i osnova za većinu njegovih uspješnih primjena.³¹

Naime, ograničavajući promjer pora (*eng.* Pore Limiting Diameter, PLD) je najmanji otvor duž pore kroz koji neka molekula mora proći da bi difundirala u materijal, a promjer najveće šupljine (*eng.* Largest-Cavity Diameter, LCD) predstavlja najveći otvor duž pore.

Ilustracija presjeka kanala (slika 3.3) gledajući okomito na središnju os, najbolje pokazuje razliku u topologiji kanala za zeolite s istim ograničavajućim promjerom pora (PLD).³⁸



Slika 3.3. Prikaz presjeka (a) kružnog i (b) jajolikog kanala u zeolitima s istim ograničavajućim promjerom pora (PLD).³⁸

Okomite strelice predstavljaju okomiti promjer kanala koji je jednak PLD-u. Za kružni presjek (slika 3.3a) ta je strelica jednaka vodoravnoj strelici. Za jajoliki presjek (slika 3.3b) vertikalni promjer jednak je promjeru kružnog kanala, a vodoravni promjer je duži. Može se vidjeti da jajoliko oblikovane pore imaju veći poprečni presjek u odnosu na pore kružnog presjeka istog PLD-a. ZSM-5 u odnosu na prirodni zeolit klinoptilolit ima veću maksimalnu raspodjelu veličina pora kao i veći LCD (najveći otvor duž pore) pa time i bolju sposobnost adsorpcije većih organskih molekula.³

Što se tiče uzoraka PZ i NaZ3, neznatno bolju učinkovitost uklanjanja ima Na-oblik prirodnog zeolita. Naime, prevođenje prirodnog zeolita u homoionski Na-oblik ima za cilj poboljšati ionoizmjenjivačka svojstva zeolita izmjenom u strukturi prisutnih izmjenjivih kationa s Na^+ , koji je lakše izmjenjiv s kationima prisutnima u vodenoj otopini. Međutim, budući da se radi o uklanjanju organske tvari iz vode ova kemijska aktivacija nije imala značajnog učinka. Također, prema dobivenim rezultatima na učinkovitost uklanjanja karbendazima iz vode nema utjecaj ni veličina čestica zeolita. To znači da je od najvećeg utjecaja njegov površinski naboj.

Vrijeme trajanja eksperimenata ne utječe na uklanjanje karbendazima pri ispitanim eksperimentalnim uvjetima.

Ostatna koncentracija karbendazima u vodenoj otopini pri obradi na ZSM-5 zeolitu iznosila je 0,31 mg/L, dok je za PZ bila u rasponu od 4,46 do 4,83 mg/L te za NaZ3 u rasponu od 3,98 do 4,88 mg/L. Sve ostatne koncentracije su iznad propisanih

maksimalno dopuštenih vrijednosti u vodi, koje za svaki pojedini pesticid iznose 0,10 µg/L, odnosno 0,50 µg/L za ukupne pesticide.³⁹

Sintetski zeolit ZSM-5 pokazao je izvrsna svojstva uklanjanja fungicida karbendazima iz vodene otopine, međutim jedan od najvažnijih problema u vezi s ovim zeolitom su visoki troškovi proizvodnje. Zbog smanjenja troškova obrade vode onečišćene fungicidima ispitan je potencijal uporabe prirodnog zeolita za uklanjanje karbendazima iz vode, unatoč poznatoj činjenici da zbog negativnog naboja zeolitne strukture prirodni zeolit ima nisku adsorpcijsku sposobnost prema organskim komponentama istoimenog naboja u vodenim otopinama. Stoga, da bi se on eventualno primijenio u svrhu uklanjanja fungicida iz vode, nužno je poboljšati njegova površinska svojstva modifikacijom organskim surfaktantima⁴⁰, za što je potrebno provesti dodatna ispitivanja. Na posljetku će biti potrebno procijeniti jesu li troškovi njegove modifikacije manji od troškova proizvodnje sintetskog zeolita te pronaći najpovoljnije rješenje.

Također, u svrhu smanjenja ostatne koncentracije karbendazima u vodi moguće je provesti višestupanjsku adsorpciju na zeolitu šaržnim postupkom te ukoliko je potrebno nakon toga adsorpciju postupkom u koloni. Šaržna izvedba procesa adsorpcije je diskontinuirana i time pogodna za obradu manjih količina vode te omogućava obradu većih koncentracija onečišćujuće tvari. Postupak u koloni je kontinuiran i stoga prikladan za obradu većih količina vode, ekonomski je isplativiji i daje mogućnost smanjenja koncentracije onečišćujuće tvari ispod maksimalno dopuštenih vrijednosti.

4. ZAKLJUČAK

Na temelju provedenih istraživanja uklanjanja fungicida karbendazima iz vodene otopine na sintetskom zeolitu ZSM-5 te prirodnom zeolitu i njegovu homoionskom Na-obliku može se zaključiti sljedeće:

- Sintetski zeolit ZSM-5 pokazao je izvrsna svojstva uklanjanja fungicida karbendazima iz vodene otopine s učinkovitosti uklanjanja od $\approx 95\%$. Prirodni zeolit klinoptilolit i njegov homoionski Na-oblik pokazali su slabiju učinkovitost od 19,5 do 23,3%, odnosno od 22,5 do 29,0%.
- Zeolit ZSM-5 ima veliki potencijal u uklanjanju fungicida karbendazima iz vode, međutim troškovi njegove proizvodnje mogu biti ograničavajući faktor u njegovoj široj primjeni u uklanjanju karbendazima iz vode.
- Za povećanje učinkovitosti prirodnog zeolita u uklanjanju fungicida karbendazima iz vodene otopine nužno je poboljšati svojstva njegove površine modifikacijom s organskim surfaktantima. To u konačnici također može dovesti do povećanja troškova obrade vode onečišćene pesticidima.
- Ostatna koncentracija karbendazima u vodenoj otopini pri obradi na sva tri uzorka zeolita bila je iznad propisanih maksimalno dopuštenih vrijednosti. U svrhu smanjenja koncentracije karbendazima ispod MDK daljnja istraživanja trebalo bi usmjeriti na višestupanjsku adsorpciju na sintetskom ili modificiranom prirodnom zeolitu šaržnim postupkom te po potrebi kontinuiranim postupkom na nepomičnom sloju adsorbenta u koloni.

5. LITERATURA

1. *D. I. Tudorache Fertu, M. Gavrilescu*, Application of natural zeolites as sorbents in the clean-up of aqueous streams, *Environ. Eng. Manag. J.*, **11**(4) (2012) 867-878.
2. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe, NN 125/17.
3. *C. De Smedt, F. Ferrer, K. Leus, P. Spanoghe*, Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents, *Adsorption Science & Technology*, **33** (5) (2015) 457-485.
4. Uredba (EZ) br. 1107/2009 Europskog parlamenta i vijeća od 21. listopada 2009. o stavljanju na tržište sredstava za zaštitu bilja i stavljanju izvan snage Direktive Vijeća 79/117/EEZ i 91/414/EEZ.
5. URL: <https://www.agrobiz.hr/agrovijesti/bez-sredstava-za-zastitu-bilja-nema-dobrih-prinosa-a-onda-niti-zarade-za-seljake-8775> (27. 8. 2019.)
6. URL: <http://zastitaratarskihbiljaka.blogspot.com/2014/10/pravilna-primjena-pesticida.html> (29. 8. 2019.)
7. *A. Bokulić, Ž. Budinščak, D. Čelig, B. Deždek, D. Hamel, D. Ivić, M. Novak, A. Mrjavčić Vojvoda, N. Nikl, N. Novak, V. Novaković, Z. Pavunović Miljanović, G. Peček, I. Poje, T. Rehak, M. Ševar, M. Šimala, R. Turk*, Priručnik za sigurno rukovanje i primjenu sredstava za zaštitu bilja, Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb, 2015, str. 76 - 93; 110 - 145.
8. Nacionalni akcijski plan za postizanje održive uporabe pesticida za razdoblje 2013.-2023., Zagreb, 2013.
9. *P. K. Gupta, M. Aggarwal*, *Veterinary toxicology, Toxicity of fungicides*, Elsevier Inc., 2007, Chapter 52, str. 587 - 602, doi: <https://doi.org/10.1016/B978-012370467-2/50149-8>.

10. URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/25429> (5. 4. 2019.)
11. URL: <https://www.agroklub.com/zastitna-sredstva/aktivne-tvari/karbendazim-104/> (2.4.2019.)
12. URL: <https://ec.all.biz/fungicida-bavistin-fl-g8389> (23. 8. 2019.)
13. URL: <https://www.agroportal.hr/agro-baza/zastitna-sredstva/fungicidi/4551> (27. 8. 2019.)
14. URL: <https://agrochem-maks.com/proizvod/impact-25-sc/> (27. 8. 2019.)
15. Zakon o održivoj uporabi pesticida (NN 14/14, 115/18).
16. URL: <https://www.savjetodavna.hr/2015/09/11/doza-i-koncentracija-ovisno-o-nacinu-aplikacije-sredstva-problemi-11-09-2015/> (13. 8. 2019.)
17. Uredba (EZ) br. 396/2005 Europskog parlamenta i Vijeća od 23. veljače 2005. o maksimalnim razinama ostataka pesticida u ili na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog podrijetla i o izmjeni Direktive Vijeća 91/414/EEZ.
18. Godišnje izvješće o provedbi nacionalnog programa praćenja (monitoringa) ostataka pesticida u i na proizvodima biljnog podrijetla u 2009. godini, Ministarstvo poljoprivrede, Zagreb, 2010.
19. Pravilnik o uspostavi akcijskog okvira za postizanje održive uporabe pesticida (NN 142/12)
20. URL: <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/Reports/116.htm> (8. 4. 2019.)
21. *M. Đokić, N. Bilandžić, F. Briški*, Postupci uklanjanja pesticida iz okoliša, *Kem. Ind.* **61** (7 - 8) (2012) 341 - 348.

22. *C. J. A. Mota, N. Rosenbach Jr.*, Carbocations on zeolites, *J. Braz. Chem. Soc.*, **22** (7) (2011) 1197-1205, <http://dx.doi.org/10.1590/S0103-50532011000700002>.
23. URL: <https://steemit.com/science/@kedi/zeolites-and-usage-areas> (22. 8. 2019.)
24. *M. Rožić, Z. Bolanča, Š. Cerjan-Stefanović*, Prirodni zeoliti u kontroli grafičke industrije, *Kem. Ind.* **53** (10) (2004) 449-458.
25. URL: https://www.researchgate.net/figure/The-faujasite-structure-viewed-down-110-The-larger-hatched-circles-represent-the_fig1_237475013 (22. 8. 2019.)
26. URL: <http://what-when-how.com/nanoscience-and-nanotechnology/environmental-catalysts-based-on-nanocrystalline-zeolites-nanotechnology/> (22. 8. 2019.)
27. *M. M. L. R. C., P. A. Russo, C. Carvalhal, C. P. J. M., P. Marques, J. M. Lopes, I. Gener, M. Guisnet, F. R. Ribeiro*, Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites. *Microp. Mesop. Mater.* **81** (2005) 259-267.
28. *P. Kortunov, S. Vasenkov, C. Chmelik, J. Karger, D.M. Ruthven, J. Wloch*, Influence of defects on the external crystal surface on molecular uptake into MFI-type zeolites, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 3552-3558, doi: 10.1021/cm0401645.
29. *F. Rouquerol, J. Rouquerol, S. KSW, P. Llewelyn, G. Maurin*, Adsorption by Powders and Porous Solids. third ed. Amsterdam, The Netherlands: Academic Press (2014) p. 495.
30. *W. Widayat, A. N. Annisa*, Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **214** (2017) doi:10.1088/1757-899X/214/1/012032.
31. *M. A. Hernández, A. Abbaspourrad, V. Petranovskii, F. Rojas, R. Portillo, M. A. Salgado, G. Hernández, M. de los Angeles Velazco, E. Ayala and K. F. Quiroz*,

Estimation of Nanoporosity of ZSM-5 Zeolites as Hierarchical Materials, Chapter 5, doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.73624>.

32. *L. Zoubida, B. Hichem*, The Nanostructure Zeolites MFI-Type ZSM-5, Chapter 3, doi: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.77020>.

33. *F.A. Mumpton*, La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **96** (1999) 3463 – 3470.

34. *I. Nuić*, Istraživanje procesa u koloni s nepomičnim slojem u sustavu prirodni zeolit - vodena otopina olovova i cinkova nitrata, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2013.

35. *M. Ugrina*, Kemijska modifikacija prirodnog zeolita klinoptilolita - analiza ravnoteže i kinetike vezivanja kadmija i cinka iz vodenih otopina, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2014.

36. *N. Vukojević Medvidović*, Uklanjanje Pb^{2+} na prirodnom zeolitu - modeliranje procesa u koloni, Doktorska disertacija, Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet, 2007.

37. *S. Pap, V. Bežanović, M. Novaković, D. Adamović, I. Mihajlović, M. Đogo, A. Babić, S. Šarić, J. Radonić, M. T. Sekulić*, Adsorption of Phosphate and Organic Matter from Meat Industry Wastewater by Activated Carbons Norit SA2, Hydrodarco and Zeolite ZSM-5, Acta Technica Corviniensis - Bulletin of Engineering (2017) [e-ISSN: 2067-3809].

38. *A. Janda, B. Vlasisavljevich, B. Smit, L. Lin, A. T. Bell*, Effects of Pore and Cage Topology on the Thermodynamics of n-Alkane Adsorption at Brønsted Protons in Zeolites at High Temperature, J. Phys. Chem. C. **121** (2017) 1618 - 1638, doi: [10.1021/acs.jpcc.6b09703](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b09703).

39. Pravilnik o parametrima sukladnosti, metodama analize, monitoringu i planovima sigurnosti vode za ljudsku potrošnju te načinu vođenja registra pravnih osoba koje obavljaju djelatnost javne vodoopskrbe NN 125/17.
40. *S. Wang, Y. Peng*, Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* **156** (2010) 11-24.