



UDRUŽENJE ZA UREĐENJE
I KORIŠĆENJE ZEMLJIŠTA
I DEPONIIJA



ZBORNİK RADOVA ZEMLJIŠTE 2019

V Savetovanje sa međunarodnim učešćem

**POLJOPRIVREDA, DEGRADACIJA,
REVITALIZACIJA I ZAŠTITA ZEMLJIŠTA**

19. i 20. septembar 2019. godine Petrovac na
Mlavi, konferencijska sala hotela „Ždrelo“

ZBORNİK RADOVA
„ZEMLJIŠTE 2019“

V SAVETOVANJE

sa međunarodnim učešćem

**„POLJOPRIVREDA, DEGRADACIJA, REVITALIZACIJA I
ZAŠTITA ZEMLJIŠTA“**

Izdavač

**UDRUŽENJE ZA UREĐENJE I KORIŠĆENJE
ZEMLJIŠTA I DEPONIIA**

Urednik

Zorica Cokić, dipl.inž.

Za izdavača

Zorica Cokić, dipl.inž.

Recenzentski odbor

**Prof dr Tatjana Golubović, dr Dušica Delić, dr Milan Zdravković,
Ljiljana Tanasijević, dipl. hem, Zorica Cokić, dipl. inž.**

Priprema za štampu **Branislav Ninković** www.excentric-design.net

Štampa/Printed by

COPY CENTAR „KUP”, Beograd

Tiraž/Copies

100

PROGRAMSKI ODBOR

Prof.dr Milivoj Belić Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Prof.dr Aleksandar Đorđević, Poljoprivredni fakultet, Zemun, dr Milan Zdravković direktor Instituta za zemljište, Beograd, Prof.dr Ljiljana Nešić Poljoprivredni fakultet, Novi Sad, Prof. dr Zorica Tomić, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Prof. dr Knežević Milan Šumarski fakultet, Beograd, Prof.dr Vera Raičević Poljoprivredni fakultet, Zemun, Prof. dr Blažo Lalević, Poljoprivredni fakultet, Zemun, Prof.dr Maja Manojlović Poljoprivredni fakultet, NoviSad Prof.dr Ilija Brčeski, Hemijski fakultet, Beograd, Prof.dr.VladoKovačević, Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Hrvatska, Prof.dr Dragutin Petošić, Agronomski fakultet Zagreb, Hrvatska, Prof. dr Tatjana Golubović, Fakultet zaštite na radu, Niš, Prof.dr Danijel Vrhovšek Limnos d.o.o., Slovenija, Prof.dr Ana Vovk-Korše, Međunarodni centar za ekoremedijaciju, Maribor, Slovenija, Prof. dr Goran Sekulić Građevinski fakultet Podgorica, Crna Gora, Prof.dr J Mitrikeski Poljoprivredni fakultet, Skoplje, Makedonija, Prof.dr Mile Markoski Poljoprivredni fakultet, Skoplje, Makedonija, dr Pavle Pavlović direktor Institut za biološka istraživanja “SinišaStanković” Beograd, dr Radmila Pivić Institut za zemljište, Beograd, dr Dušica Delić Institut za zemljište, Beograd, dr Vesna Mrvić Institut za zemljište, Beograd, dr Elmira Saljnikov Institut za zemljište, Beograd, dr Biljana Sikirić Institut za zemljište, Beograd, dr Jovica Vasin Institut za ratarstvo i povrtarstvo, NoviSad, dr Jordana Ninkov Institut za ratarstvo i povrtarstvo, NoviSad, dr Tihomir Predić, Poljoprivredni Institut, Banja Luka BiH,

ORGANIZACIONI ODBOR

ZoricaCokić, Udruženje za uređenje i korišćenje zemljišta i deponija, Beograd, Mr Dragica Kisić, Udruženje za uređenje i korišćenje zemljišta i deponija, Beograd, dr Milan Zdravković direktor Instituta za zemljište, Beograd, dr Branislav Žeželj Meling, Beograd, Prof. dr Tatjana Golubović, Fakultet zaštite na radu, Niš, Prof.dr Ljubomir Životić, Poljoprivredni fakultet, Zemun, dr Života Jovanović, Institut za kukuruz Zemun polje, Beograd-Zemun dr Željko Dželetović, INEP- Beograd, dr Aleksandra Stanojković-Sebić, Institut za zemljište, Beograd dr Olivera Stajković-Srbinić, Institut za zemljište, Beograd



SADRŽAJ

1. **UTICAJ MODIFIKACIJE MONTMORIONITA NA SORPCIJU S-METOLAHLORA**, *Lazar Kaluđerović, Zorica P. Tomić*..... 3
2. **RAZLIKE U AGREGATNOM SASTAVU ZEMLJIŠTA VELIKOG POLJA**
Doc.dr Ljubomir Životić, Prof.dr Boško Gajić, Prof.dr Branka Žarković, Prof.dr Vesna Radovanović, Prof.dr Mirko Knežević, Prof.drAleksandar Đorđević, 15
3. **INVENTARIZACIJA STANJA I POTREBA REVITALIZACIJE HIDROMELIORACIJSKIH SUSTAVA DETALJNE ODVODNJE U HRVATSKOJ**, *Prof.dr Dragutin Petošić, Prof.dr. Vlado Kovačević, doc. dr. Ivan Mustać* 32
4. **UTICAJ EMISIJE TEŠKIH METALA IZ SAOBRAĆAJA NA POLJOPRIVREDNO ZEMLJIŠTE ATARA SELANERADOVAC**, *Milica Arsić, Prof.dr Tatjana Golubović*..... 43
5. **SADRŽAJ NEKIH METALA U ZEMLJIŠTIMA NASTALIM NA SERPENTINSKOJ GEOLOŠKOJ PODLOZI**, *Snežana Branković, Radmila Glišić, Gorica Đelić, Marina Topuzović, Filip Grbović, Vera Đekić, Milun Jovanović, Ranko Sarić* 50
6. **KOMBINOVANA PRIMENA ORGANSKIH I MIKROBIOLOŠKIH ĐUBRIVA I POUZDANOST PARAMETARA PLODNOSTI ZEMLJIŠTA**, *dr Stevan Babić, dipl. ing Milica Vasiljević i dr Slobodan Milenković* 68
7. **ISPITIVANJE ZEMLJIŠTA POD TRAVNJACIMA NA TERITORIJI OPŠTINE KOSJERIĆ**, *dr Snežana Anđelković, Snežana Babić, Tanja Vasić, Jasmina Milenković, Jordan Marković, Mladen Prijović, Đorđe Lazarević* 103
8. **SADRŽAJ LAKOPRISTUPAČNOG FOSFORA U ZEMLJIŠTIMA NA PODRUČJU GRADA SOMBORA**, *Vladimir Sabadoš, Jelena Ivan*..... 111
9. **SADRŽAJ HUMUSA U ZEMLJIŠTIMA NA PODRUČJU GRADA SOMBORA**
Vladimir Sabadoš, Zoran Boca 120
10. **ZAKON O ZAŠTITI ZEMLJIŠTA U FUNKCIJI OČUVANJA ZEMLJIŠTA KAO PRIRODNOG RESURSA**, *Ljubomir Životić, Jelena Bogosavljević, Prof.dr Aleksandar Đorđević, Svjetlana Radmanović* 129

-
- 11. EFEKAT PRIMJENE AZOTNOG ĐUBRIVA NA PRINOS SUVE BIOMASE SIJANIH TRAVNJAKA U PROCESU BIOLOŠKE REKULTIVACIJE**
DEPOSOLA, Dr Nenad Malić, Matko Stamenković Una 130
- 12. UPOTREBA SEKVENCIRANJA NOVE GENERACIJE U ANALIZI MIKROBIOMA ZEMLJIŠTA, Dorđević A.N., Snežana S. Djordjević, Skadrić, I., Jelena Bogosavljević.....131**
- 13. POSTAVLJANJE I ORGANIZACIJA OGLEDNIH JEDINICA-POLJA, U CILJU PRAĆENJA MELIORATIVNIH POSTUPAKA DESALINIZACIJE SLATINA BANATA I BAČKE, dr Branislav Žeželj, Zdravko Hojka, Predrag Dimovski.132**
- 14. DETERMINATION OF SOIL HYDRAULIC CONDUCTIVITY APPLYING THE DRAIN DISCHARGE AND GROUND WATER OBSERVATION METHODS, dr Branislav Žeželj, Predrag Dimovski.134**
- 15. LEACHING REQUIREMENTS FOR SALT- AFFECTED LANDS IN THE NIL RIVER VALLEY-SUDAN, dr Branislav Žeželj, Predrag Dimovski. ... 136**
- 16. PREDLOG MERA DESALINIZACIJE EKSTREMNO ZASLANJENIH ZEMLJIŠTA VOJVODINE, dr Branislav Žeželj, Zdravko Hojka, Predrag Dimovski.....135**
- 17. ZEMLJIŠTA ZA UZGOJ MEKIH LIŠĆARA, dr Saša Pekeč..... 137**
- 18. PROSTORNI PRIKAZ SADRŽAJA MIKROELEMENTA U ZEMLJIŠTIMA JABLANIČKOG OKRUGA, Jovan Cakić.138**
- 19. POTREBA ZA UVOĐENJEM KONZERVACIJSKIH OBLASTI U SRBIJI PO UGLEDU NA CONSERVATION DISTRICTS U SAD, Bogdan Garalejić (prezentacija).139**
- 20. OSOBINE ČERNOZEMA SA PODRUČJA POŽAREVCA, Jelena P. Bogosavljević*, Svjetlana B. Radmanović*, Ljubomir B. Životić*, Aleksandar R. Dorđević*..... 158**

UTICAJ MODIFIKACIJE MONTMORIONITA NA SORPCIJU S-METOLAHLORA

Lazar Kaluđerović^{1*}, Zorica P. Tomić¹
Poljoprivredni fakultet, Univerzitet u Beogradu

Izvod

U radu su prikazani rezultati sorpcije herbicida, s-metolahlora, na neorganski i organski modifikovanom prirodnom montmorionitu iz Bogovine. Neorganska modifikacija je vršena zamenom dela Ca^{2+} jona iz međuslojnog prostora Na^+ jonima. Organska modifikacija je vršena interkalacijom HDTMA^+ (heksadeciltrimetilamonijum) katjona u međuslojni prostor. Cilj rada je praćenje i poboljšanje sorpcije herbicida upotrebom montmorionita. Promene u strukturi montmorionita praćene su metodom rendgenske difrakcije. Nakon organske modifikacije došlo je do širenja međuslojnog prostora montmorionita. Sa povećanjem stepena zasićenja došlo je do stvaranja različitih konfiguracija organskog kompleksa, od monosloja do parafinske konfiguracije. Batch adsorpcioni eksperimenti su pokazali da je sorpcija acetohloru u HDTMA-montmorionitima značajno veća u odnosu na Ca i Na-montmorionite. Iz tog razloga organo-montmorionit može poslužiti kao rešenje za uklanjanje herbicida, sličnih s-metolahloru, kao i drugih zagađivača iz vode i zemljišta.

Ključne reči: Na-montmorionit, heksadeciltrimetilamonijum, acetohlor, infracrvena spektroskopija

Uvod

Laka rastvorljivost herbicida grupe hloraacetalida negativno utiče na njihovu efikasnost, a može uzrokovati i ozbiljne ekološke probleme usled zagađivanja podzemnih i površinskih voda prilikom njihove upotrebe (Cohen et al., 1986). Smanjena inhibitorna aktivnost zahteva ponavljanje tretmana, što dovodi do povećanja troškova i negativnog uticaja na životnu sredinu. Zbog toga su postojali različiti pokušaji stvaranja formulacije koja bi dovela do poboljšanja inhibitorne aktivnosti herbicida, odnosno smanjenja njihove migracije do podzemnih voda. Određeni eksperimenti su uključivali stvaranje jače interakcije između površine minerala i samog herbicida pravljenjem organo-mineralnih kompleksa. Montmorionitima koji su prethodno modifikovani aromatičnim ili alifatičnim organskim katjonima pokazivali su bolju sorpciju određenih nejonских herbicida (El-Nahhal et al., 1999).

S-metolahlor je herbicid iz grupe hloraacetalida koji se koristi za suzbijanje jednogodišnjih travnih i širokolisnih korova u usevima kukuruza, soje, šećerne repe, suncokreta, itd. Jonski produkti razgradnje s-metolahlora nisu toksični, dok neutralni produkti razgradnje s-metolahlora poseduju određenu dozu toksičnosti, sličnu matičnim herbicidima (Hladik et al., 2006).

Do skoro se smatralo da na sorpciju hloraacetalida najviše utiče sadržaj organske materije u zemljištu. Međutim, sve više radova ukazuju na značaj sorpcije filosilikata u zemljištu (Liu et al., 2000). Montmorionit, mineral iz grupe filosilikata, odlikuje se velikom specifičnom površinom, visokim koeficijentom katjonske izmene, visokim kapacitetom adsorpcije i sposobnošću bubrenja. Usled malih dimenzija montmorionit poseduje i visoku specifičnu površinu.

¹Univerzitet u Beogradu, Poljoprivredni fakultet, Nemanjina 6, 11080 Beograd – Zemun, Republika Srbija. (kontakt osoba: lazark@agrif.bg.ac.rs)

Međutim, površina montmorionita pokazuje hidrofilan karakter, tako da je prirodan montmorionit slab sorbent nejonskih i hidrofobnih organskih jedinjenja, poput nejonских herbicida (Li et al., 2008, Liu et al., 2009, Zhou et al., 2007, Yuehong et al.

2010). Organskom modifikacijom montmorionita, joni u međuslojnom prostoru se mogu zameniti različitim organskim katjonima, pri čemu dolazi do promene karaktera površine sa hidrofilne u organofilnu (hidrofobnu). Sorpcioni kapacitet modifikovanih minerala kompleksima forme $[(CH_3)_3NR]^+$, gde je R alkil ili aril grupa, znatno je povećan u odnosu na nemodifikovane gline (Mortland et al., 1986).

Materijal i metode

Sirov montmorionit koji je uzorkovan na sa lokalitetu Bogovina samleven je prvo do frakcije praha ($<1\text{mm}$), a zatim prođvrgnut dekantaciji (sedimentaciji) sa ciljem izdvajanja frakcije gline, dimenzija ispod $0,002\ \mu\text{m}$. Radi ukanjanja greške koja bi nastala usled postojanja organske materije u uzorku pre modifikacije, uzorak je tretiran vodonik-peroksidom u cilju uklanjanja organske materije. Neorganska modifikacija na uzorku montmorionita izvršena je zasićenjem sa 1M NaCl . Nakon zasićenje uzorci su centrifugirani na 7000 obrataja u vremenu od 5 min i ispirani od viška Cl^- jona što je utvrđeno pomoću $0,1\ \text{N}$ rastvora AgNO_3 . Ovaj postupak je ponovljen pet puta.

Za organsku modifikaciju montmorionita je korišćen HDTMA-bromid čistoće 98% (Alfa-Aesar Chemical Company, Karlsruhe, Germany). Analitički standard S-metolahlora čistoće 98,3 % (Dr Ehrenstorfer, Germany) je korišćen u radu. Osnovni standardni rastvor acetohloru u koncentraciji od $1\ \text{g/L}$ je napravljen u acetonu (J. T. Baker, Holland) i čuvan na $-18\ ^\circ\text{C}$. Dihlormetan je kupljen od J. T. Baker (Holland), a kalcijum hlorid (CaCl_2) od Merck (Germany). Radni rastvori S-metolahlora u koncentracijama od 0,5, 3, 6, 9, 12 i $15\ \mu\text{g/mL}$, su pripremljeni razblaženjem osnovnog standardnog rastvora S-metolahlora sa $0,01\ \text{M}$ rastvorom CaCl_2 . Dejonizovana voda (Purelab Option – R7, Elga, UK) je korišćena za pravljenje $0,01\ \text{M}$ rastvora CaCl_2 .

Merenje kapaciteta katjonske izmene je izvršeno upotrebom Cu-trien (trietilentetramin) kompleksa (Meier and Kahr, 1999). Ispitivanje je ponovljeno tri puta, a srednja vrednost je uzeta za dalje modifikacije.

Na osnovu izmerene vrednosti kapaciteta katjonske izmene za Na-montmorionit vršena je dalja modifikacija montmorionita sa heksadeciltrimetilamonijum-bromid organskim kompleksom. Zasićenje HDTMA kompleksom bilo je redom 25%, 50%, 75% i 100% od vrednosti kapaciteta katjonske izmene.

Nakon modifikacije, za potrebe ispitivanja inerakcije s-metolahlora sa Na-montmorionitima i HDTMA-montmorionitima, uzorci su tretirani sa $1000\ \text{mg/L}$ s-metolahlora.

Kvantitativna hemijska analiza rovnog uzorka (R) određena je upotrebom ICP-OES. Merenja su obavljena upotrebom spektrofotometra marke Thermo Scientific iCAP 6500 Duo ICP (Thermo Fisher Scientific, Cambridge, United Kingdom) opremljenog sa RACID86 Charge Injector Device detektorom, koncentričnim raspršivačem, aluminijским ubrizgivačem i

kvarenom lampom. Kalibracija je vršena pomoću standardnih rastvora (Multi-Element Plasma standard solution 4, Specpure®, 1000 µg/ml; Titanium, plasma standard solution, Specpure® Ti 1000 µg/ml; Silicon, plasma standard solution, Specpure®, 1000 µg/ml;) koji su sertifikovani od strane Alfa Aesar GmbH i Co KG, Nemačka.

Semikvantitativna hemijska analiza rovnog (R) i Na-montmorionita (NaM) urađena je SEM-EDS (model Oxford Instruments X-Max SDD) metodom u cilju određivanja stepena zasićenja montmorionita Na⁺ katjonima. Uzorci su pripremljeni u vidu tableta i prekriveni slojem grafita debljine 15 nm. Pri tome je korišćen instrument LEICA EM SCD005. Korišćen je mikroskop model JEOL JSM-6610LV, sa volframskim izvorom elektrona. Spektri karakterističnog rendgenskog zračenja su prikupljeni u periodu od 100 s po mernoj tački. Za svaki uzorak su analizirane tri tačke, a kao reprezentativna analiza je prikazana aritmetička sredina tri merenja. Rezultati su prikazani u vidu masenih procenata oksida elemenata proračunatih na osnovu unutrašnjih standarda instrumenta i normalizovani na 100%. EDS analizom uzoraka nije moguće dobiti sadržaje prvih 5 elemenata periodnog sistema.

Za karakterizaciju uzorka i praćenje strukturnih promena korišćen je rendgenski difraktometar marke Phillips PW 1710 sa bakarnom anikatomom i talasnom dužinom zračenja CuKα = 1.54184 Å. Snimanje je vršeno pri koraku 2.45°/min (korak 0.02° i vremensko zadržavanje 0.5 s), u intevalu 2θ ugla od 3 do 30°. Jačina struje je podešena na 40 mA a napon na 35 kV. Uzorci su analizirani kao orijentisani preparati na staklenoj pločici.

Za proučavanje raspodele pesticida u sistemu supstrat/voda je korišćen batch ravnotežni metod (OECD, 1997). Sva merenja su izvršena gasnim hromatografom opremljenim sa ECD detektorom (Agilent, 7890A). Korišćena je HP-5 kapilarna kolona (30 m x 0,32 mm x 0,25 µm, Agilent). Temperature injektora i detektora su iznosile 270°C i 280°C respektivno, a temperaturski program je bio sledeći: početna temperatura 200°C (izotermalno 1 min.), zagrevanje do 260°C brzinom od 15°C/min.). Kao noseći gas je korišćen azot (protok od 2 mL/min.).

Koeficijenti sorpcije (K_d) ispitivanih herbicida su izračunati kao odnos prosečne koncentracije pesticida koja je sorbovana za supstrat [C_s] i prosečne koncentracije jedinjenja koja je zaostala u vodenoj fazi [C_e] u uslovima ravnotežne raspodele:

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

Adsorpcione izoterme su dobijene primenom linearne forme Frojndlihove jednačine:

$$\log [C_s] = \log K_f + 1/n \log [C_e]$$

pri čemu Frojndlihovi koeficijenti K_f i n predstavljaju adsorpcioni kapacitet i intenzitet, respektivno.

Polipropilenske centrifugalne kivete sa zatvaračem (50 mL) (Sarstedt, Germany), centrifuga (UZ 4, Slovenia), levak za odvajanje (50 mL) (Sigma-Aldrich, Germany) i rotacioni vakuum uparivač (Devarot, Slovenija) su korišćeni za homogenizaciju supstrata sa 0,01 M

rastvorom CaCl₂, odvajanje vodene faze, particioniranje S-metolahlora i klomazona u dihlormetanu i uparavanje rastvora do suvog ostatka.

Rezultati istraživanja i diskusija

Hemijska analiza

Ispitivanjem kapaciteta katjonske izmene nemodifikovanog montmorionita iz Bogovine dobijena je srednju vrednost CEC-a od 69 mmol/100g uzorka.

Hemijska analiza rovnog uzorka iz Bogovine prikazana je u Tabeli 1. Iz tabele se može primetiti da je nakon zasićenja 1M NaCl rastvorom količina Na na površini minerala i u međuslojnom prostoru povećana približno 7,5 puta. Ostatak od oko 0,2% kod uzorka NaM je verovatno hlor, kao posledica tretmana rastvorom NaCl, što se ne može videti iz sadržaja oksida elemenata. Razlike između ICP-OES i EDS analize su i usled nemogućnosti odredbe H, a samim tim i vode.

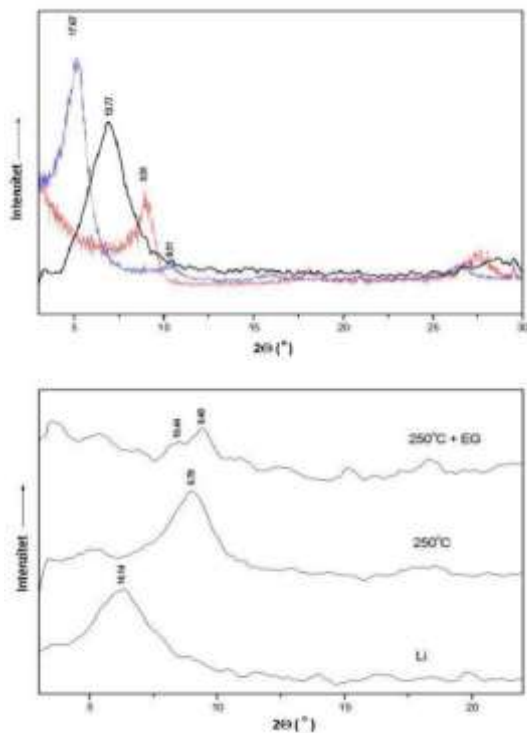
Tabela 1. Hemijski sastav montmorionita iz Bogovine

Hemijski sastav	Rovni uzorak (R) (ICP) %	Rovni uzorak (R) (SEM-EDS) %	NaM (SEM-EDS) %
SiO ₂	50,12	59,2	58,7
Al ₂ O ₃	21,35	20,5	20,1
Fe ₂ O ₃	4,51	8,0	7,9
CaO	2,38	7,4	6,3
MgO	3,38	2,9	2,6
Na ₂ O	0,25	0,3	2,5
K ₂ O	0,20	0,8	0,8
TiO ₂	-	0,8	0,9
G.Ž.	17,72	-	-
Suma (%)	99,9	100,0	99,8

Rendgenska difrakcija

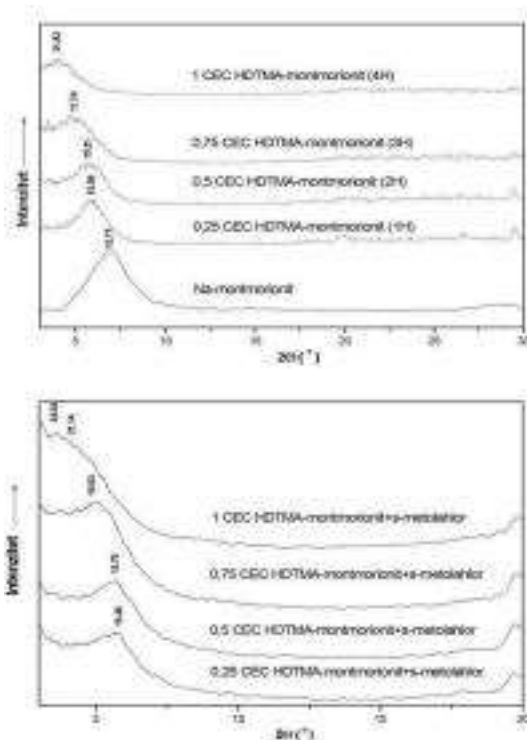
Na dijagramu vazdušno suvog uzorka Na-montmorionita (Slika 1. levo) može se primetiti d(001) refleksija na 12.77 Å. Zasićenjem etilen-glikolom pik se pomera na 17.67 Å, što ukazuje da dolazi do širenja međuslojnog rastojanja, a nakon žarenja na 550°C dolazi do pomernja pika na 9.91 Å što je rezultat kolapsa međuslojnog rastojanja. Ovakvo ponašanje je karakteristično za minerale grupe smektita (Ramos-Viana et al., 2005). Ovakvo ponašanje je moguće i kod minerala bejdelita, pa je izvršena dodatna analize zasićenjem Li⁺ jonima, kojom je dokazano da je montmorionit mineral koji je najdominantniji u uzorku, pošto nije bilo dodatne

ekspanzije u međuslojnom prostoru kada je ponovljeno zasićenje etilen-glikolom (Slika 1. desno).



Slika 1. Levo: Rendgenski dijagram Na-montmorionita. Vazdušno suv uzorak (crna linija), uzorak zasićen etilen glikolom (plava linija), uzorak žaren na 550°C (crvena linija); Desno: Rendgenski dijagrami uzorka tretiranog sa rastvorom LiCl, zagrevanog na 250°C i tretiranog etilen glikolom

Nakon modifikacije Na-montmorionita organskim katjonom (HDTMA^+) došlo je do značajne promene baznog rastojanja što se može videti u promeni $d(001)$ refleksije na rendgenskim dijagramima (Slika 2).



Slika 21. Rendgenski dijagrami montmorionita modifikovanih sa različitim koncentracijama HDTMA kompleksa; Desno: Rendgenski dijagrami HDTMA-montmorionita sa S-metolahlorom

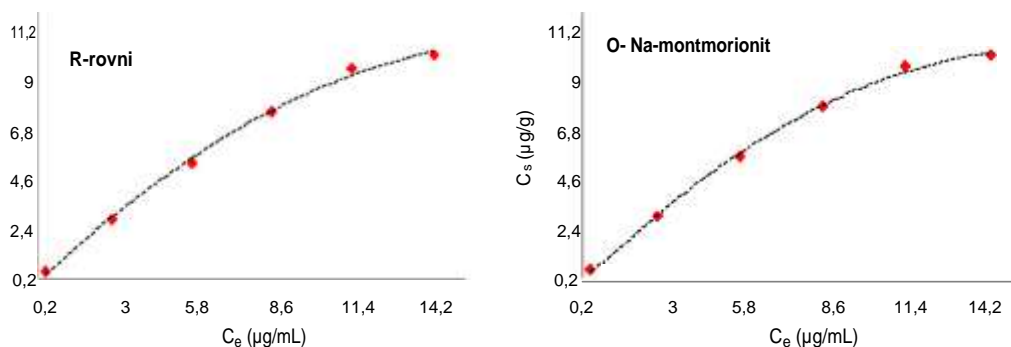
Organski kompleks HDTMA ima lančanu strukturu dužine približno 25 Å i završava se sa tri metil grupe koje su vezane za azot. Širina kompleksa varira u zavisnosti od konformacije, pri čemu dimenzije dela kompleksa sa tri metil grupe variraju od 5.1 Å do 6.7 Å, a "repa" od 4.1 Å do 4.6 Å (He et al., 2006). U slučaju ispitivanih uzoraka 1H i 2H, ukupno bazno rastojanje iznosi redom 15.09 Å i 15.21 Å. Pošto je debljina 2:1 sloja sa praznim međuslojnim prostorom 9.6 Å, izračunate su debljine međuslojnog prostora redom 5.49 Å i 5.61 Å, odnosno može se pretpostaviti da katjoni zauzimaju formu lateralnog monosloja u međuslojnom prostoru. Kod uzorka 3H bazno rastojanje iznosi 17.74 Å, odnosno izračunata širina međuslojnog prostora iznosi 8.14 Å, što znači da se katjoni nalaze u formi lateralnog dvosloja i to tako da apikalne metil grupe HDTMA kompleksa zauzimaju položaj ili između dva organska katjona ili u heksagonalnoj šupljini tetraedarskog lista (Zhu et al., 2003). Na taj način visina lateralnog dvosloja zavisi više od širine acikličnog lanca nego od širine dela HDTMA kompleksa sa tri metil grupe. Kod uzorka 4H ukupno bazno rastojanje iznosi 21.82 Å, odnosno izračunata debljina međuslojnog prostora iznosi 12.22 Å. Dobijene vrednosti baznog rastojanja predstavljaju indicaciju formiranja pseudotroslojnog rasporeda HDTMA kompleksa u međuslojnom prostoru, pri čemu su nepolarni delovi lanca "isprepletani" u međuslojnom

prostoru (Hedley et al., 2007; Liu and Xiao, 2012). Kada bazno rastojanje postane veće od 22 Å, tada katjoni HDTMA⁺ počinju da zauzimaju parafisku konfiguraciju. Nakon zamene Na⁺ katjona sa HDTMA⁺ katjonima relativni intenzitet pika opada, ali širina pika na poluvisini postaje veća. Postojanje širokog pika je posledica nehomogenih slojeva sa različitim dimenzijama i može predstavljati prosečnu dimenziju baznog rastojanja (Lee and Kimm, 2002).

Kod uzoraka HDTMA-montmorionita, nakon sorpcije s-metolahlora dolazi do povećanja baznog rastojanja. Povećanje je reda veličine ispod 1 Å. Jedino kod uzorka 4H, sa zasićenjem od 1 CEC HDTMA kompleksom, dolazi do malo izraženijeg povećanja baznog rastojanja sa 21.82 na 24.54 Å. Ovo naglo povećanje je posledica promene rasporeda HDTMA kompleksa u međuslojnom prostoru i raspoređivanja u vidu parafinskog sloja. Na taj način dugački lančani katjoni zauzimaju položaj pod određenim uglom u odnosu na površinu sloja montmorionita (Sanchez-Camazano and Sanchez-Martin, 1996).

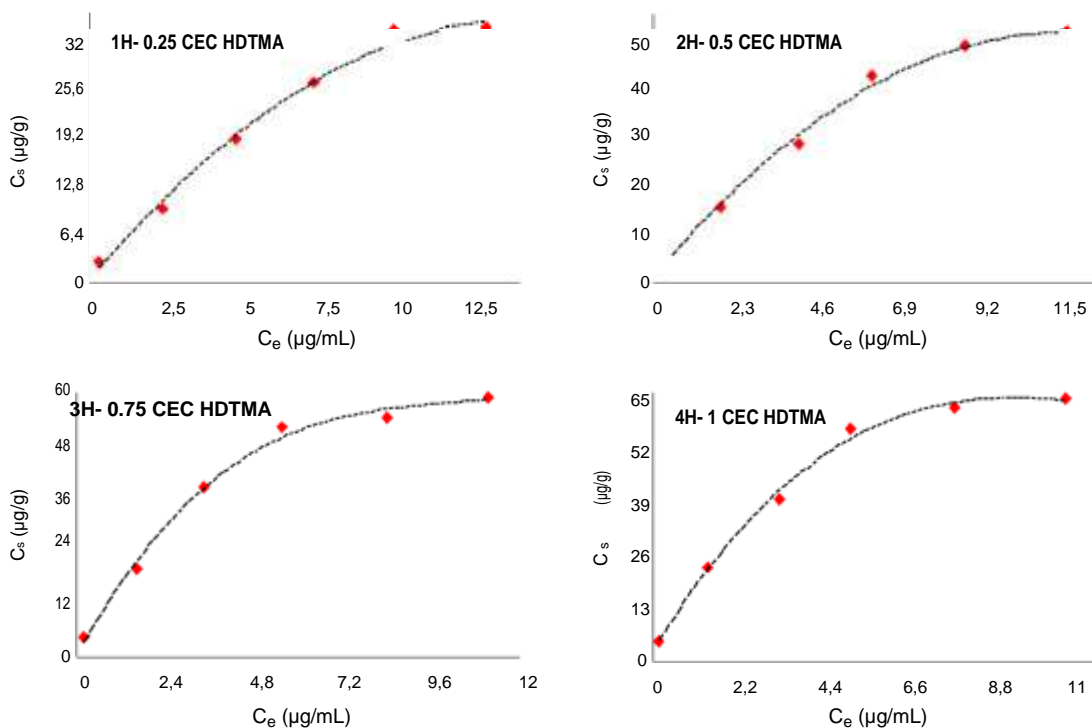
Batch Adsorpcioni eksperiment

Adsorpcione izoterme s-metolahlora na proučavanim uzorcima (R, NaM i 1H-4H) koje su dobijene batch ravnotežnim metodom, prikazane su na slici 3 i slici 4, dok su vrednosti Frojndlihovih parametara prikazane u Tabeli 2. Koeficijenti korelacije (R) se kreću u rasponu od 0,989 do 0,999 i ukazuju na to da se rezultati mogu na adekvatan način fitovati upotrebom Frojndlihove jednačine.



Slika 3. Adsorpcione izoterme S-metolahlora na rovnom i NaM uzorku

Sve izoterme su nelinearnog tipa. Vrednosti koeficijenata $1/n$ su manje od 1, što ukazuje na L-tip izoterme (Giles et al., 1960). To znači da postoji snažna sorpcija molekula s-metolahlora za sorpcione centre ispitivanih uzoraka kada su niske koncentracije ovog pesticida u sistemu. Kako koncentracija ovog jedinjenja u sistemu raste, dolazi do smanjenja sorpcije molekula s-metolahlora kao posledica saturacije sorpcionih centara montmorionita pri njegovim većim koncentracijama.



Slika 4. Adsorpcione izoterme S-metolahlora za uzorke 1H-4H

Ukoliko se pogledaju vrednosti Frojndlihovih koeficijenata K_f , može se izvesti opšti trend povećanja sorpcije u sledećem nizu: R < NaM < 1H < 2H < 3H < 4H.

Tabela 1. Frojndlihovi koeficijenti i koeficijenti korelacije sorpcije s-metolahlora

Uzorak	K_f^a	$1/n^b$	R^c
R	$1,109 \pm 0,092$	$0,874 \pm 0,072$	0,998
NaM	$1,253 \pm 0,108$	$0,838 \pm 0,071$	0,997
1H	$6,109 \pm 0,424$	$0,698 \pm 0,057$	0,995
2H	$10,990 \pm 0,819$	$0,670 \pm 0,055$	0,996
3H	$13,836 \pm 1,012$	$0,680 \pm 0,059$	0,989
4H	$18,030 \pm 1,144$	$0,620 \pm 0,049$	0,992

^a K_f – Frojndlihov koeficijent koji reprezentuje sorpcioni kapacitet.

^b n – Frojndlihov koeficijent koji reprezentuje sorpcioni intenzitet;

^c R – korelacioni koeficijent

U tabeli 3 su prikazane vrednosti sorpcionih konstanti (K_d) s-metolahlora, izračunate za sve primenjene koncentracije pesticida (0,5, 3, 6, 9, 12 i 15 $\mu\text{g/mL}$) na osnovu *batch* analize. Kao što se može videti, za sve primenjene koncentracije s-metolahlora, vrednosti K_d konstanti su najveće kod uzorka 4H, što nedvosmisleno ukazuje na najveću sorpciju s-metolahlora. Vidi se takođe da važi opšti trend povećanja sorpcije (povećanja K_d vrednosti) u sledećem nizu: R < NaM < 1H < 2H < 3H < 4H, što je u saglasnosti sa zaključkom koji se može izvesti na osnovu poređenja vrednosti Frojndlihovih koeficijenata K_f (Tabela 2). Dobijeni trend sorpcije kod montmorionita sa HDTMA (1H-4H) može se povezati sa sadržajem organskog kompleksa u tim navedenim uzorcima (povećanje sadržaja organskog kompleksa karakteriše povećanje sorpcije tj. porast K_d vrednosti). Ranije je ustanovljeno da sorpcija s-metolahlora u zemljištu raste sa povećanjem sadržaja organske materije u ovom supstratu (Alletto et al., 2013; Bedmar et al., 2011; Gannon et al., 2013). Modifikacija HDTMA kompleksima dovela je do poboljšanja sorpcije s-metolahlora. Organski katjoni dugačkog lanca, kao što je slučaj kod HDTMA kompleksa, funkcionišu kao sredina koja vrši izdvajanje nejonskih hidrofobnih komponenti (Lee et al., 2004; Tomić et al., 2015).

Tabela 3. Konstante distribucije (K_d) s-metolahlora, za šest primenjenih koncentracija pesticida

C_0 $\mu\text{g/mL}$	Uzorak R	Uzorak NaM	Uzorak 1H	Uzorak 2H	Uzorak 3H	Uzorak 4H
0,5	$1,17 \pm 0,09$	$1,35 \pm 0,09$	$8,99 \pm 0,55$	$18,11 \pm 1,05$	$20,97 \pm 1,14$	$34,33 \pm 2,06$
3	$1,01 \pm 0,08$	$1,11 \pm 0,07$	$4,11 \pm 0,09$	$8,11 \pm 0,12$	$12,08 \pm 0,10$	$16,70 \pm 0,12$
6	$0,94 \pm 0,05$	$1,03 \pm 0,04$	$3,99 \pm 0,13$	$6,99 \pm 0,54$	$11,15 \pm 0,99$	$12,31 \pm 0,58$
9	$0,90 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,04$	$3,61 \pm 0,11$	$6,91 \pm 0,20$	$9,35 \pm 0,59$	$11,34 \pm 0,31$
12	$0,84 \pm 0,04$	$0,85 \pm 0,03$	$3,32 \pm 0,09$	$5,55 \pm 0,13$	$6,50 \pm 0,36$	$8,10 \pm 0,47$
15	$0,70 \pm 0,04$	$0,71 \pm 0,04$	$2,60 \pm 0,11$	$4,41 \pm 0,23$	$5,30 \pm 0,44$	$6,12 \pm 0,51$

Činjenica da je Frojndlihov parametar $1/n$ manji od 1 implicira da dolazi do smanjenja sorpcije pesticida sa povećanjem njegove početne koncentracije, odnosno da se mobilnost pesticida povećava. Ovo je potvrđeno i poređenjem dobijenih K_d (g/mL) vrednosti. Slično ponašanje je uočeno pri sorpciji acetohlora na montmorionitima modifikovanim sa HDTMA kompleksom (El-Nahhal et al., 2001; Tomić et al., 2015; Tomić et al., 2013).

Zaključak

Hemijska analiza uzorka je pokazala da prirodni montmorionit iz Bogovine spada u Ca-montmorionite. Tretman sa 1M NaCl uzrokovao je povećanje sadržaja Na^+ ali je i dalje zaostao i veliki procenat Ca^{2+} u međuslojnom prostoru.

Rendgenskom difrakcijom je ustanovljeno da nakon zasićenja HDTMA kompleksom došlo do povećanja baznog rastojanja. U zavisnosti od stepena zasićenja, organski kompleks dugog lanca može da zauzima različite položaje u međuslojnom prostoru, od monosloja do parafinske orijentacije.

Rezultati ispitivanja sorpcije s-metolachlor batch adsorpcionom metodom pokazali su L-tip izoterme, odnosno opadanje sorpcije sa povećanjem koncentracije pesticida, što je posledica adsorpcije molekula pesticida za visoko-energetske sorpcione centre ovih supstrata pri nižim koncentracijama pesticida (specifična adsorpcija), odnosno za nisko-energetske sorpcione centre supstrata pri većim koncentracijama ovog jedinjenja (nespecifična adsorpcija).

U slučaju montmorionita modifikovanih sa HDTMA kompleksom postoji trend povećanja sorpcije s-metolachlor sa povećanjem količine organskog kompleksa koji je korišćen pri modifikaciji montmorionita. Poboljšanje adsorptivnih osobina organski modifikovanog montmorionita je evidentno na osnovu većih *Kd* vrednosti.

Literatura

Alletto L., Benoit P., Bolognesi B., Couffignal M., Bergheaud V., Dumeny V., Longueval, C., Barriuso, E. 2013. Sorption and mineralisation of S-metolachlor in soils from fields cultivated with different conservation tillage systems. *Soil and Tillage Research*, 128: 97–103.

Bedmar F., Daniel P., Costa J., Gimenez D. 2011. Sorption of acetochlor, S-metolachlor and atrazine in surface and subsurface soil horizons of Argentina. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 30(9), 1990–1996.

Cohen S. Z., Eiden C., Lorben N. M. 1986. Monitoring ground water or pesticides. In: Garnar, R. C., Honeycure, R. C., Higg, H. N., (Eds.), *Evaluation of Pesticides in Ground Water*. ACS Symposium Series 315, American Chemical Society, Washington, DC, 170–196.

El-Nahhal Y., Nir S., Polubesova T., Margulies L., Rubin B. 1999. Movement of metolachlor in soil: effect of new organoclay formulations. *Pesticide Science*, 55, 857–864.

El-Nahhal Y., Nir S., Serban C., Rabinovitz O., Rubin B. 2001. Organo-Clay Formulation of Acetochlor for Reduced Movement in Soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 49, 5364–5371.

Gannon T., Hixson, A., Weber J., Shi W., Yelverton F., Rufty T. 2013. Sorption of simazine and S-metolachlor to soils from a chronosequence of turfgrass systems. *Weed Science*, 61(3), 508–514.

- Giles C. H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D. 1960. Studies in adsorption: Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *Journal of the Chemical Society*, 0, 3973–3993.
- He H., Frost R. L., Bostrom T., Yuan P., Duong L., Yang D., Xi Y., Klopogge J. T. 2006. Changes in the morphology of organoclays with HDTMA⁺ surfactant loading. *Applied Clay Science*. 31, 262–271.
- Hedley C. B., Yuan G., Theng B. K. G. 2007. Thermal analysis of montmorillonites modified with quaternary phosphonium and ammonium surfactants. *Applied Clay Science*. 35, 180–188.
- Hladik M. L., Roberts A. L., Bouwer E. J. 2006. Chloroacetamide herbicides and their transformation products in drinking water. *American Water Works Association*.
- Lee S. Y., Kim S. J. 2002. Expansion characteristics of organoclay as a precursor to nanocomposites. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 211(1), 19–26.
- Lee S. Y., Kim S. J., Chung S. Y., Jeong C. H. 2004. Sorption of hydrophobic organic compounds onto organoclays. *Chemosphere*, 55, 781–785.
- Li Z., Jiang W. T., Hong H., 2008. An FTIR investigation of hexadecyltrimethylammonium intercalation into rectorite. *Spectrochimica Acta. Part A*, 71, 1525–1534.
- Liu W., Gan J., Papiernik S. K., Yates S. R. 2000. Structural influences in relative sorptivity of chloroacetanilide herbicides on soil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(9), 4320–4325.
- Liu R., Frost R. L., Martens W. N., 2009. Near infrared and mid infrared investigations of adsorbed phenol on HDTMAB organoclays, *Materials Chemistry and Physics*, 113, 707–713.
- Liu, H. B., Xiao H. N. 2012. Investigation on Intercalation Modification of Sodium-montmorillonite by Cationic Surfactant. *Journal of Inorganic Materials*, 27(7), 780–784.
- Meier L. P., Kahr G. 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47(3), 386–388.
- Mortland M. M., Shaobai S., Boyd S. A. 1986. Clayorganic complexes as adsorbents for phenol and chlorophenols. *Clays and Clay Minerals*, 34, 581–586.
- OECD 1997. OECD guidelines for testing of chemicals, proposal for updating guideline 106: adsorption-desorption using a batch equilibrium method, Paris.

Ramos-Vianna M., Dweck J., Kozievitch V., Valenzuela-Diaz F., Büchler P. 2005. Characterization and study of sorptive properties of differently prepared organoclays from a Brazilian natural bentonite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 82, 595–602.

Sanchez-Camazano M., Sanchez-Martin M. J., 1996. Interaction of metamiltron and metolachlor with organic and inorganic smectites. *Toxicological and Environmental Chemistry*, 56, 11–21.

Tomić Z., Dugalić G., Gajić B., Kaluđerović L., Đurović R. 2013. Adsorpcija herbicida u neorganskom i organski izmenjenom montmorionitu. XVIII Savetovanje o biotehnologiji sa međunarodnim učešćem, Zbornik radova, Čačak, 15-16 mart, 18(20), 185–193.

Tomić P. Z., Ašanin P. D., Đurović-Pejčev R., Đorđević A., Makreski P. 2015. Adsorption of Acetochlor Herbicide on Inorganic- and Organic-Modified Bentonite Monitored by Mid-Infrared Spectroscopy and Batch Adsorption. *Spectroscopy Letters*, 48, 685–690.

Yuehong M., Jianxi Z., He H., Peng Y., Wei S., Dong L., 2010. Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants. *Spectrochimica Acta Part A* 76, 122–129.

Zhou Q., Frost R. L., He H., Xi Y., Zbik M., 2007. TEM, XRD, and thermal stability of adsorbed paranitrophenol on DDOAB organoclay. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311(1), 24–37.

Zhu J., He H., Guo J., Yang D., Xie X. 2003. Arrangement models of alkylammonium cations in the interlayer of HDTMA⁺ pillared montmorillonites. *Chinese Science Bulletin*, 48(4), 368–372.

CIP- Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије

502.174:502.521(082)(0.034.2)

502.131.1:502.521(082)(0.034.2)

**САВЕТОВАЊЕ са међународним учешћем Земљиште (5
; 2019 ; Петровац на Млави)**

Poljoprivreda, degradacija, revitalizacija i zaštita zemljišta
[Elektronski izvor] : zbornik radova / V savetovanje sa
međunarodnim učešćem Zemljište 2019, 19. i 20. septembar
2019. godine, Petrovac na Mlavi ; [urednik Zorica Cokić]. -
Beograd : Udruženje za uređenje i korišćenje zemljišta i
deponija, 2019 (Beograd : Copy centar Kup). - 1 elektronski
optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovnog ekrana. -
Tiraž 100. - Bibliografija uz svaki rad. - Summaries.

ISBN 978-86-919905-2-7

а) Земљиште -- Ремедијација -- Зборници б) Земљиште -
- Одрживи развој -- Зборници

COBISS.SR-ID 279313676
