



**ŠESTI NAUČNO-STRUČNI
SKUP POLITEHNIKA**

ZBORNİK RADOVA



Beograd, 10. decembar 2021. godine



ŠESTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA

ZBORNİK RADOVA



ŠESTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA

ZBORNİK RADOVA

ŽIVOTNA SREDINA I ODRŽIVI RAZVOJ
BEZBEDNOST I ZDRAVLJE NA RADU
MAŠINSKO INŽENJERSTVO
SAOBRAĆAJNO INŽENJERSTVO
MENADŽMENT KVALITETOM
BIOTEHNOLOGIJA
DIZAJN
GRAFIČKO INŽENJERSTVO

Beograd, 2021. godine



GC-MS ANALIZA SADRŽAJA POLICIKLIČNIH AROMATIČNIH UGLJOVODNIKA U URBANOM ZEMLJIŠTU GRADA KRUŠEVCA

Denis Dinić¹, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Milan Tanić², Vojna akademija, Univerzitet odbrane u Beogradu

Brankica Kartalović³, Naučni institut za veterinarstvo Novi Sad

Željko Mihaljev⁴, Naučni institut za veterinarstvo Novi Sad

Stevan Stupar⁵, Ministarstvo odbrane Beograd, Vojna akademija, Univerzitet odbrane u Beogradu

Antonije Onjia⁶, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) predstavljaju jednu od najrasprostranjenijih grupa organskih zagađivača. Javljaju se kao produkti sagorevanja fosilnih goriva i biomase. Nacionalnom legislativom je definisano 10 prioriternih PAH koji se najčešće detektuju u uzorcima životne sredine među kojima ima i dokazano kancerogenih predstavnika. Za ekstrakciju PAH iz površinskih uzoraka urbanog zemljišta korišćena je modifikovana QuEChERS metoda. Sadržaj 10 odabranih PAH određen je GC-MS analizom i na osnovu analize utvrđeno je da je sadržaj PAH niži u odnosu na ostale gradove u Republici Srbiji.

Ključne reči: PAH, QuEChERS, Kruševac

GC-MS ANALYSIS OF POLYCYCLIC AROMATIC HYDROCARBONS CONTENT IN THE URBAN SOILS IN THE CITY OF KRUŠEVAC

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons are one of the most widespread groups of organic pollutants. They appear as products of combustion of fossil fuels and biomass. National Serbian Legislation defines 10 priority PAH that are most often detected in environmental samples, among which there are also proven carcinogenic representatives. A modified QuEChERS method was used to extract PAH from surface samples of urban soil. The content of 10 selected PAHs was determined by GC-MS analysis and based on the analysis it was determined that the PAH content is lower compared to other cities in the Republic of Serbia.

Keywords: PAH, QuEChERS, Kruševac

1. UVOD

Zemljište u urbanim zonama pokazuje velike razlike u odnosu na zemljišta u prirodnim sredinama. Ova zemljišta predstavljaju poseban ugroženi medijum koji trpi opterećenje uzrokovano ljudskim aktivnostima tokom decenija i vekova. Istraživnje zemljišta u gradovima je važno kako sa naučnog aspekta, tako i sa aspekta zaštite životne sredine. Policiklični aromatični ugljovodonici (*eng. Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, PAH) predstavljaju jednu od najrasprostranjenijih grupa

¹ denis.dinic@yahoo.com

² milantanic@yahoo.com

³ brankica@niv.ns.ac.rs

⁴ zeljko@niv.ns.ac.rs

⁵ stevan.stupar13@gmail.com

⁶ onjia@tmf.bg.ac.rs

organskih zagađivača u životnoj sredini. Prisustvo PAH životnoj sredini javlja se kao posledica prirodnih i antropogenih uticaja. Najveće količine PAH potiču od antropogenog faktora. Najčešće izvore zagađenja PAH predstavljaju industrija, toplane, individualna privatna ložišta i saobraćaj. Dizel motori imaju količinski veće čestične emisije PAH od benzinskih motora [1]. Iako postoji veliki broj različitih PAH, Agencija za zaštitu životne sredine (eng. Environmental Protection Agency, EPA) je definisala 16 prioriternih PAH koji se najčešće detektuju u uzorcima životne sredine. U ovu grupu jedinjenja spadaju sledeće komponente: naftalen (Nap), acenaftilen (Acy), acenaften (Ace), fluoren (Flu), fenantren (Phe), antrecen (Ant), fluoranten (Fla), piren (Pyr), benzo(a)antracen (BaA), krizen (Chr), benzo(b)fluoranten (BbF) benzo(k)fluoranten (BkF), benzo(a)piren (BaP), indeno(1,2,3-cd)piren (InP), dibenzo(a,h)antracen (DahA), benzo(g,h,i)perilen (BghiP) [2]. Uredbom o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa ("Sl. glasnik RS", br. 88/2010) definisano je 10 PAH, u ovu grupu jedinjenja spadaju Nap, Phe, Ant, Fla, BaA, Chr, BkF, BaP, InP i BghiP [3]. Brojna toksikološka istraživanja potvrdila su da pojedini PAH imaju kancerogena svojstva [4]. U okviru istraživanja, GC-MS analizom određen je sadržaj 10 odabranih PAH na 10 odabranih lokaliteta u Kruševcu.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Lokalitet

Grad Kruševac (slika 1) se pruža između 43°22'21" i 43°42'17" severne geografske širine i 21°09' i 21°34'8" istočne geografske dužine i pripada Rasinskom okrugu. Udaljenost od Beograda iznosi 196 km [5]. Na području grada vlada umereno-kontinentalna klima. U urbanom području grada živi približno 60000 stanovnika [5]. Osnovnu saobraćajnu mrežu čine državni putevi prvog i drugog reda i opštinski putevi. Na osnovu podataka Republičkog zavoda za statistiku na teritoriji opštine Kruševac tokom 2019. godine je registrovano oko 40000 vozila [6]. Stanovnici Kruševca, tokom zimske sezone, za zagrevanje stanova koriste individualna ložišta na drva i ugalj, i daljinski sistem grejanja koji kao goriva koristi fosilna goriva - lignit, mazut i prirodni gas.

2.2. Uzorkovanje

Uzorci zemljišta su uzeti sa 10 urbanih površina, tokom jeseni 2019. godine (Slika 1). Svako mesto uzorkovanja određeno je pomoću GPS uređaja. Pre uzorkovanja uklonjen je površinski sloj pokriven vegetacijom. Uzorci su uzeti sa dubine 10 cm. Da bi se obezbedila reprezentativnost uzorka, za svaku lokaciju uzorkovan je kompozitni uzorak koji se sastoji od pet poduzorka. Uzorci su čuvani u plastičnim vrećama do analize na temperaturi od 4 °C.

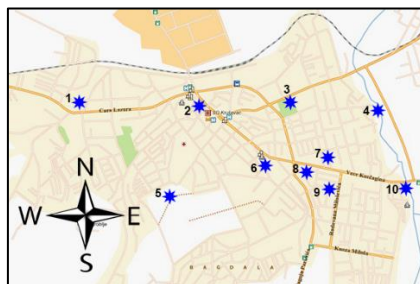
2.3. Standardni rastvor

Standardni rastvor je pripremljen korišćenjem smeše 16 EPA PAH, proizvođača Ultra Scientific. lot. CL-6064, USA, koncentracije $500 \pm 0.2 \mu\text{g ml}^{-1}$. Za kontrolu kvaliteta je korišćen PAH mix manufacturer Ultra Scientific. lot CH-0209, USA.

2.4. Priprema uzoraka

Tokom istraživanja analizirano je 10 uzoraka zemljišta na 10 odabranih PAH. Za ekstrakciju PAH iz uzoraka korišćena je modifikovana QuEChERS (eng. Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged, and Safe) metoda koja je pogodna za brzo određivanje PAH [7]. Metoda je bazirana na ekstrakciji sa acetonitrilom u prisustvu anhidrovanog magnezijum sulfata i natrijum acetate. Uzorak mase 3g se odmeri u centrifugalnoj epruveti i doda se 3 ml vode i 3 ml acetonitrila. Nakon intezivnog mešanja na vorteksu se dodaje 3 g anhidrovanog magnezijum sulfata i 1g acetonitrila. Potom se uzorak ponovo intenzivno meša na vorteksu i na kraju se centrifugira tokom 5 min na 3000 min^{-1} . Gornji acetonitrilni

sloj zapremine 1 ml se potom prebacuje u epruvetu koja sadrži 150 mg anhidrovanog magnezijum sulfata, 50 mg PSA. Epruveta se nakon intezivnog mešanja centrifugira. Prečišćeni ekstrakt zapremine 0,5 ml se uparava u struji azota i rekonstituiše sa heksanom. Ovako pripremljen uzorak se injektuje u GC-MS.



Slika 1. Grad Kruševac

2.5. Instrumentalna analiza

Za analitičko određivanje je korišćena gasno-masena (GS-MS) hromatografija (Agilent 7890B/5977A MSD) sa HP-5MS kolonom. Identifikacija PAH je izvršena na osnovu poređenja retencionih vremena pikova i jona. Kvantifikacija je bazirana na kalibracionoj krivoj dobijenoj određivanjem serije rastvora. Koeficijenti determinacije dobijenih kalibracionih prava su bili veći od 0,99. Metoda određivanja PAH je modifikovana i akreditovana u skladu sa ISO 17025 standardom. Validacioni plan je uključivao proveru preciznosti, ponovljivosti, merne nesigurnosti, linearnosti, kvantifikacioni limit (eng. Limit of Quantification, LOQ) i detekcioni limit (eng. Limit of Detection, LOD). Preciznost je određena analizom obogaćenog uzorka zemlje i injektovanjem tri puta ($50,0 \mu\text{g kg}^{-1}$, $n = 20$). Tačnost je predstavljena prinosom. Linearnost detektora je testirana u opsegu od 5 do $500 \mu\text{g kg}^{-1}$, i bila je zadovoljavajuća u celom opsegu. LOQ i LOD su određeni u programskom paketu Excel 2016. Vrednosti LOD su se kretale u opsegu $0,30\text{-}0,66 \mu\text{g kg}^{-1}$, a vrednosti LOQ kretale u opsegu $1,12\text{-}2,21 \mu\text{g kg}^{-1}$ za PAH (Tabela 1.).

Tabela 1. Prosečne vrednosti za preciznost, ponovljivost, tačnost, linearnost, LOD i LOQ za PAH

PAH	Preciznost (%)	Ponovljivost (%)	Tačnost (%)	Linearnost (r^2) ^a	LOD ($\mu\text{g kg}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g kg}^{-1}$)
Nap	11,3	6,33	95,02	0,99853	0,36	1,21
Phe	4,31	11,44	85,91	0,99603	0,30	1,23
Ant	3,53	3,73	98,62	0,99847	0,36	1,24
Fla	3,61	3,72	95,31	0,99787	0,33	1,15
BaA	9,44	8,6	89,72	0,99792	0,39	1,32
Chr	5,33	8,2	92,52	0,99810	0,33	1,12
BkF	3,51	3,32	94,32	0,99796	0,36	1,21
BaP	3,23	3,81	96,81	0,99871	0,63	2,13
InP	9,51	10,32	85,33	0,99534	0,66	2,21
BghiP	9,71	11,33	81,53	0,99524	0,57	1,92
Min	3,23	3,32	81,53	0,99524	0,30	1,12
Max	11,3	11,44	96,81	0,99853	0,66	2,21

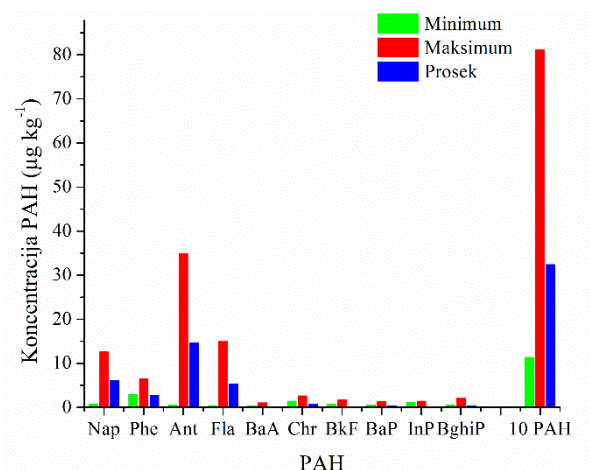
Napomena: ^a r^2 – koeficijent determinacije

2.6. Analiza dobijenih rezultata

Analiza dobijenih rezultata je urađena u programskim paketima Excel 2016 i OriginPro8.5.

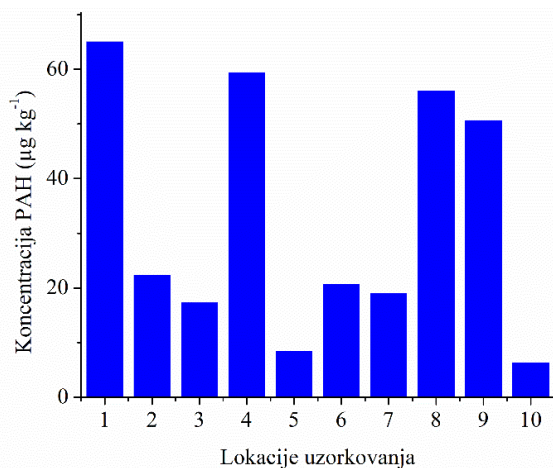
3. REZUTATI I DISKUSIJA

Sumarna koncentracija 10 PAH za svih 10 odabranih lokacija na području grada Kruševca u parkovima i igralištima prikazana je na Slici 2.



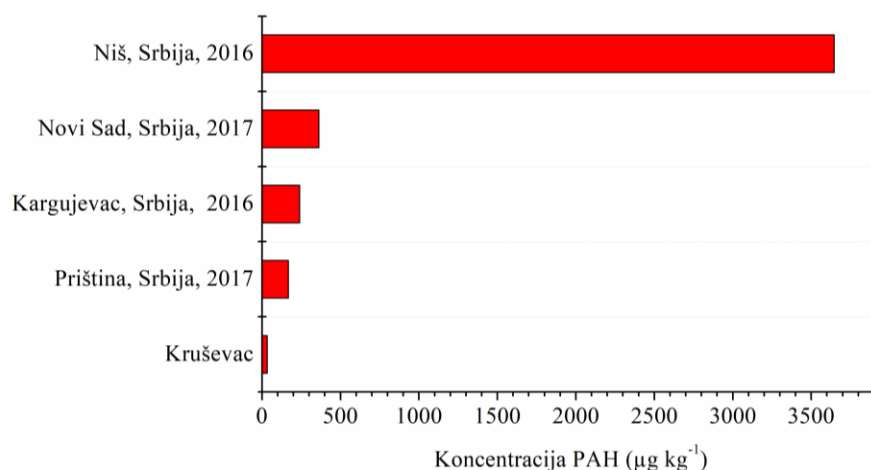
Slika 2. Koncentracija PAH u urbanom zemljištu grada Kruševca ($\mu\text{g kg}^{-1}$)

Koncentracija 10 PAH varirala je u opsegu $11,57\text{--}81,32 \mu\text{g kg}^{-1}$, sa prosečnom koncentracijom od $32,63 \mu\text{g kg}^{-1}$ (Slika 2.). Koncentracije 10 PAH je su u svim uzorcima ispod graničnih vrednosti i u skladu su sa nacionalnim zakonodavstvom, odnosno manje od 1 mg kg^{-1} [3]. Najzastupljeniji PAH u opadajućem nizu Ant>Nap>Fla>Phe. Rezultati prikazani na Slici 2. ukazuju da su dominantni PAH sa tri i četiri aromatična prstena. Tipični predstavnici sagorevanja uglja su Phe i Ant [8]. Karakteristično je da BaP, Chr, InP, BghiP i BaA predstavljaju markere emisije sagorevanja iz motornih vozila [4]. PAH Ant, Fla i Chr ukazuju na sagorevanje dizel goriva [9], dok BaP, BaA, InP i BghiP predstavljaju markere sagorevanja benzina [10]. Nešto veća koncentracija PAH pronađena je u uzorcima broj 1, 4, 8, i 9 (Slika 3.). U blizini ovih lokacija nalaze se prometni saobraćajni putevi, gusto naseljeni delovi grada i tokom zimske sezone stanovnici se pretežno greju sopstvenim sistemima grejanja sa individualnim ložištima. Niže koncentracije PAH opažaju se u uzorcima broj 5 i 10 9 (Slika 3.).



Slika 2. Prosečne vrednosti koncentracija PAH na uzorkovanim lokacijama u Kruševcu

Uzorak broj 5 uzet iz parka sa najvišom nadmorskom visinom u gradu Kruševcu. Uzorak broj 10 je uzet iz gradskog šetališta u neposrednoj blizini reke Rasine. Na Slici 3. su prikazani rezultati iz prethodnih istraživanja PAH u urbanim zemljištima, na osnovu kojih se može zaključiti da je prosečna koncentracija PAH dosta niža u Kruševcu u odnosu na ostale gradove u Srbiji.



Slika 3. Pregled srednjih vrednosti koncentracija PAH u urbanom zemljištu gradova u Srbiji [7, 9-11]

ZAKLJUČAK

U svim uzorcima urbanog zemljišta su detektovani PAH. Dominantni su PAH sa tri i četiri aromatična prstenova. Na osnovu koncentracija PAH, može se pretpostaviti da PAH na prostoru grada Kruševca najvećim delom potiču iz kombinacije sagorevanja tečnih i čvrstih fosilnih goriva. Nema znakova značajne kontaminacije urbanog zemljišta PAH u gradu Kruševcu. Koncentracije PAH u uzorcima su ispod graničnih vrednosti i u skladu su sa nacionalnim zakonodavstvom.

LITERATURA

- [1] Jovičić N., Radanović J., Sekulić M. T., Miloradov M. V., and Popov S.: Identifikacija izvora emisije čestične frakcije policikličnih aromatičnih ugljovodonika u neposrednoj blizini industrijske zone Novog Sada, *Hemijska industrija*, 67 (2013), pp. 337-348, doi: 10.2298/HEMIND120113062J
- [2] EPA, 2021. Environmental Protection Agency, Polycyclic organic matter – 16 PAHs, [Internet] Dostupno na: <https://redirect.is/pgcot7p> (Pristup: 21.09.2021.)
- [3] Agencija za zaštitu životne sredine, 2010, *Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizik*, [Internet] Dostupno na: <https://redirect.is/q5n2zf9> (Pristup: 20.09.2021.)
- [4] Mihankhah T., Saeedi M., and Karbassi A., Contamination and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in urban dust from different land-uses in the most populated city of Iran, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 187 (2020), p. 109838, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2019.109838>.
- [5] Grad Kruševac Republika Srbija, 2015. *Generalni urbanistički plan Kruševac 2025 predlog*, Direkcija za urbanizam i izgradnju JP. [Internet] Dostupno na: <https://redirect.is/nwtzofg> (Pristup: 21.09.2021.)
- [6] Kovačević M. i drugi, Opštine i regioni u Republici Srbiji, *Republički zavod za statistiku*, Beograd, 2020. ISSN 2217-7981
- [7] Cvetković J. et al.: Optimization of the QuEChERS extraction procedure for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil by gas chromatography-mass spectrometry, *The Royal Society of Chemistry*, 8 (2016), pp. 1711-1720, doi: <https://doi.org/10.1039/C5AY03248B>
- [8] Biachea C., Mansuy-Huault L., and Faurea P.: Impact of oxidation and biodegradation on the most commonly used polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) diagnostic ratios: Implications for the source identifications, *Journal of Hazardous Materials*, 267 (2014), pp. 31-39, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.036>
- [9] Škrbić B., Đurišić-Mladenović N., Tadić Đ., and Cvejanov J., Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Novi Sad, Serbia: occurrence and cancer risk assessment,” *Environmental Science and Pollution Research*, 24 (2017), pp. 16148-16159, doi: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.442>

- [10] Stajic J. M., Milenkovic B., Pucarevic M., Stojic N., Vasiljevic I., and Nikezic D., Exposure of school children to polycyclic aromatic hydrocarbons, heavy metals and radionuclides in the urban soil of Kragujevac city, Central Serbia, *Chemosphere*, 146 (2016) pp. 68-74, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.12.006>
- [11] Gulan L., Milenkovic B., Zeremski T., Milic G., and Vuckovic B., Persistent organic pollutants, heavy metals and radioactivity in the urban soil of Priština City, Kosovo and Metohija, *Chemosphere*, 171 (2017), pp. 415-426, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.064>

=====
CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

7.05(082)(0.034.2)
502/504(497.11)(082)(0.034.2)
331.45/.46(082)(0.034.2)
005.6(082)(0.034.2)
655(082)(0.034.2)

НАУЧНО-стручни скуп Политехника (6 ; 2021 ; Београд)

Zbornik radova [Elektronski izvor] / Šesti naučno-stručni skup Politehnika 6, Beograd, 10. decembar 2021. godine ; [urednici Ivana Matić Bujagić ... [et al.]]. - Beograd : Akademija tehničkih strukovnih studija "Beograd", 2021 (Beograd : Akademija tehničkih strukovnih studija "Beograd"). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemske zahteve: Nisu navedeni. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Radovi na srp. i engl. jeziku. - Tiraž 200. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts.

ISBN 978-86-7498-087-3

а) Дизајн -- Зборници б) Животна средина -- Заштита -- Зборници в) Заштита на раду -- Зборници г) Управљање квалитетом -- Зборници д) Графичка индустрија -- Зборници

COBISS.SR-ID 53380105

=====