



ŠESTI NAUČNO-STRUČNI
SKUP POLITEHNIKA

ZBORNIK RADOVA



Beograd, 10. decembar 2021. godine



ŠESTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA

ZBORNIK RADOVA

Izdavač

Akademija tehničkih strukovnih studija Beograd
Katarine Ambrozić 3, Beograd
www.atssb.rs

Za izdavača

dr Marina Stamenović, profesor strukovnih studija

Urednici sekcija

dr Ivana Matić Bujagić
dr Svetozar Sofijanić
dr Sanja Petronić
dr Željko Ranković
dr Koviljka Banjević
dr Vladanka Stupar
mr Jelena Zdravković
dr Nenad Đorđević

Tehnička priprema i dizajn korica

ATSSB — Odsek Beogradska politehnika

Dizajn znaka Skupa

Dušan Borović



ŠESTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA

ZBORNIK RADOVA

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

Beograd, 2021. godine

SADRŽAJ

SEKCIJA: ŽIVOTNA SREDINA I ODRŽIVI RAZVOJ

Sonja Dmitrašinović, Miloš Davidović, Milena Jovašević Stojanović, Dragan Adamović, Maja Turk Sekulić, Zoran Čepić, Jelena Radonić <i>Koncentracioni nivoi PM_{2,5} gradskih, užih gradskih i industrijskih zona Novog Sada tokom zimske i letnje kratkoročne kampanje merenja</i>	25
Ivana Matić Bujagić <i>Menadžment gasovima staklene bašte kao mehanizam za ublažavanje posledica klimatskih promena</i>	32
Vladana Đurđević, Svetlana Čupić, Marina Stamenović, Dominik Brkić, Ana Popović, Aleksandra Božić <i>Validacija nestandardne fotometrijske metode za određivanje hemijske potrošnje kiseonika u otpadnoj vodi</i>	38
Eleonora Gvozdić, Ivana Matić Bujagić, Ljiljana Tolić Stojadinović, Tatjana Đurkić, Svetlana Grujić <i>Određivanje veštačkog zaslađivača ciklamata u komunalnoj otpadnoj vodi Beograda</i>	44
Marina Maletić, Marija Vukčević, Danijela Prokić, Ana Kalijadis, Biljana Babić, Tatjana Đurkić <i>Analiza estrogenih hormona iz uzoraka površinskih, podzemnih i otpadnih voda</i>	49
Ljiljana Tolić Stojadinović, Eleonora Gvozdić, Svetlana Grujić, Nikolina Antić, Tatjana Đurkić <i>Kardiovaskularni lekovi u rečnoj vodi Beograda</i>	55
Bojana Maksimović, Jovica Sokolović, Branislav Stakić, Dejan Ćirić <i>Zaštita voda u rudniku antracita „Vrška Čuka“ Avramica</i>	59
Katarina Antić, Maja Turk Sekulić, Milena Stošić, Jelena Radonić <i>Investigation MSW Landfill Leachate as a Source of Pharmaceuticals</i>	64
Darja Žarković, Tamara Obradović, Nataša Lukić, Zlatka Jovanović <i>Smanjenje ekološkog rizika u vodama Rasinskog okruga izgradnjom postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda</i>	70
Suzana Radojković, Vladanka Presburger Ulniković <i>Kvalitet vode reke Blatašnice</i>	76
Suzana Radojković, Vladanka Presburger Ulniković <i>Kvalitet vode reke Toplice</i>	81



ŽIVOTNA SREDINA I ODRŽIVI RAZVOJ



ODREĐIVANJE VEŠTAČKOG ZASLAĐIVAČA CIKLAMATA U KOMUNALNOJ OTPADNOJ VODI BEOGRADA

Eleonora Gvozdić¹, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu

Ivana Matić Bujagić², Akademija tehničkih strukovnih studija Beograd

Ljiljana Tolić Stojadinović³, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerzitet u Beogradu

Tatjana Đurkić⁴, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Svetlana Grujić⁵, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu

Apstrakt: Veštački zaslađivači su sintetičke supstance koje se koriste za postizanje slatkog ukusa prehrambenih proizvoda, a čija je upotreba u Republici Srbiji regulisana Pravilnikom o prehrambenim aditivima. Nakon ingestije, najveći procenat ovih jedinjenja prolazi u neizmenjenoj formi kroz ljudsko telo, i kao takva dospevaju u životnu sredinu putem komunalnih otpadnih voda. Naučna istraživanja u poslednjoj deceniji su pokazala široku rasprostranjenost veštačkih zaslađivača u površinskim i podzemnim vodama. Zbog ograničenih podataka o njihovoj toksičnosti po živi svet u vodi, kao i o ponašanju u akvatičnim ekosistemima, svrstani su u klasu emergentnih zagađujućih materija. Ovaj rad opisuje analizu široko korišćenog zaslađivača ciklamata metodom tečne hromatografije u sprezi sa tandem masenom spektrometrijom u netretiranim otpadnim vodama Beograda radi procene prisustva i unosa ovog jedinjenja u životnu sredinu. Rezultati dobijeni analizom četiri uzorka otpadnih voda iz različitih kanalizacionih ispusta u Beogradu pokazuju prisustvo ciklamata u opsegu koncentracija od $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$ do $23,2 \mu\text{g L}^{-1}$. S obzirom na to da Beograd ne poseduje postrojenje za preradu otpadnih voda, visoki nivoi detektovanog ciklamata ukazuju na kontinualnu kontaminaciju vodenih ekosistema u Republici Srbiji i potencijalnu opasnost po živi svet u vodi.

Ključne reči: veštački zaslađivači, ciklamat, komunalna otpadna voda, emergentne zagađujuće materije, tečna hromatografija–tandem masena spektrometrija

DETERMINATION OF ARTIFICIAL SWEETENER CYCLAMATE IN BELGRADE MUNICIPAL WASTEWATER

Abstract: Artificial sweeteners are synthetic substances that are used to achieve the sweet taste of food products, and their application in the Republic of Serbia is regulated by the national guidelines on food additives. After ingestion, the largest percentage of these compounds passes unchanged through the human body and reaches the environment through municipal wastewater. In the last decade, studies have shown the widespread use of artificial sweeteners in surface and groundwater. Due to limited data on their toxicity to wildlife in the water, as well as on their behaviour in aquatic ecosystems, they are classified as emerging contaminants. This paper describes the analysis of widely used sweetener cyclamate by liquid chromatography with tandem mass spectrometry in untreated urban wastewater of Belgrade to assess the presence and input of

¹ egvozdic@tmf.bg.ac.rs

² imatic@politehnika.edu.rs

³ ljolic@tmf.bg.ac.rs

⁴ tanjav@tmf.bg.ac.rs

⁵ svetlana.grujic@tmf.bg.ac.rs

this compound into the environment. The results obtained by analysing four wastewater samples from different sewage channels in Belgrade show the presence of cyclamate in the concentration range of $4.3 \mu\text{g L}^{-1}$ – $23.2 \mu\text{g L}^{-1}$. Since Belgrade does not have a wastewater treatment plant, high levels of cyclamate indicate the continuous contamination of aquatic ecosystems in Serbia and the potential danger to wildlife in the water.

Keywords: artificial sweeteners, cyclamate, municipal wastewater, emerging contaminants, liquid chromatography–tandem mass spectrometry

1. UVOD

Veštački zaslađivači predstavljaju sintetička jedinjenja koja se koriste za postizanje slatkog ukusa prehrabbenih i farmaceutskih proizvoda, a upotrebljavaju se i kao stoni zaslađivači [1]. Zahvaljujući svojstvu niskokaloričnosti, ove supstance se često nalaze u namirnicama koje konzumiraju osobe sa problemima poput dijabetesa, gojaznosti i hipertenzije [1,2]. Prema Pravilniku o prehrabbenim aditivima iz 2018. godine u Republici Srbiji se koristi veći broj veštačkih zaslađivača [3], od kojih su među najpoznatijim acesulfam, sukraloza, aspartam, saharin i ciklamat. Pošto je većina njih metabolički inertna [2], putem kanalizacije dospevaju u životnu sredinu u gotovo nepromjenjenom obliku. Najvažniji izvor veštačkih zaslađivača u vodenoj sredini su efluenti iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda (PPOV) u kojima se ne uklanjanju u potpunosti, a takođe i ispusti netretiranih komunalnih otpadnih voda [3,4]. Pored toga, dodatni izvor ovih supstanci u prirodnom okruženju predstavljaju procedne vode sa deponija, kao i životinjske farme zbog zastupljenosti u stočnoj ishrani [3].

Veštački zaslađivači su prepoznati kao nova klasa emergentnih zagađujućih materija u prirodnim akvatičnim sistemima čije ponašanje i dugoročni toksikološki efekti na živi svet u vodi nisu dovoljno poznati [5]. Iako su tragovi ovih jedinjenja detektovani u podzemnim i površinskim vodama širom sveta [4,6,7], pa čak i u vodi za piće [8], trenutno ne postoji zakonska regulativa koja zahteva njihovo praćenje u vodenim ekosistemima. Zbog postojanosti u životnoj sredini i nepotpunog uklanjanja u postrojenjima za prečišćavanje voda mogu se koristiti kao indikatori zagađenja komunalnim otpadnim vodama [4,7].

Ciklamat pripada prvoj generaciji veštačkih zaslađivača koji su uvedeni u upotrebu u prehrabbenoj industriji polovinom 20. veka [9]. Intenzitet slatkoće mu je najmanji u odnosu na druge veštačke zaslađivače (50 puta veća moć zaslađivanja od običnog šećera) [1]. Termički je stabilan i dobro rastvorljiv u vodi, pa je čest sastojak slatkisa, pečene i prerađene hrane, bezalkoholnih pića, konzervisanog voća, kao i ostalih prehrabbenih proizvoda [1]. Pošto je prijatnog ukusa, bez prateće gorčine, upotrebljava se u kombinaciji sa drugim zaslađivačima za maskiranje neprijatnog ukusa [9]. Nakon ingestije, najveći procenat ciklamata prolazi u neizmenjenoj formi kroz ljudsko telo [2].

U ovom radu je opisana analiza veštačkog zaslađivača ciklamata u netretiranim otpadnim vodama iz četiri kanalizaciona ispusta u Beogradu, ali i u uzorcima površinske vode iz Save i Dunava radi procene prisustva i potencijalnog korišćenja ovog jedinjenja kao markera zagađenja komunalnim otpadnim vodama. Uzorci vode su analizirani visoko osetljivom metodom tečne hromatografije u sprezi sa tandem masenom spektrometrijom (eng. liquid chromatography–tandem mass spectrometry, LC–MS/MS). S obzirom na to da Beograd ne poseduje postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, uticaj kanalizacionih voda na prirodne vodene ekosisteme je daleko veći nego u drugim evropskim gradovima.

2. EKSPERIMENTALNI DEO

2.1 Hemikalije i reagensi

Standardna supstanca ciklamata (čistoće $\geq 98\%$) je kupljena od proizvođača Sigma-Aldrich (Sent Luis, SAD). Strukturna formula i fizičko-hemiska svojstva ciklamata su prikazani u tabeli 1. Rastvarač metanol, HPLC čistoće, je nabavljen od proizvođača J.T. Baker (Glivice, Poljska). Amonijum-acetat je dobijen od proizvođača Fisher Chemical (Lafboro, Velika Britanija). Za podešavanje pH vrednosti uzorka vode korišćena je koncentrovana sirćetna kiselina.

Tabela 1. Hemijska struktura i fizičko-hemiska svojstva ciklamata: M – molarna masa, K_{ow} – koeficijent raspodele između oktanola i vode, K_a – konstanta kiselosti, R – rastvorljivost u vodi

Izvor: ^aChemSpider baza podataka: <http://www.chemspider.com/>

^bPubChem baza podataka: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

Analit	Hemijska struktura	M (g mol $^{-1}$)	$\log K_{ow}^a$	pK_a^b	R^a (mg L $^{-1}$)
Ciklamat (C ₆ H ₁₂ NO ₃ S)		179,2	-1,61	1,7	1×10^6

2.2 Sakupljanje i priprema uzorka vode

Uzorci otpadne vode su sakupljeni iz četiri kanalizaciona ispusta u Beogradu koji se ulivaju direktno u reke Savu (uzorak OTP1, lokacija Sajam) i Dunav (uzorci: OTP2, lokacija Dorćol; OTP3, lokacija Višnjica i OTP4, lokacija Viline Vode). Takođe, prikupljena su četiri uzorka površinske vode iz Save (SAVA1, SAVA2) i Dunava (DUNAV1, DUNAV2) na teritoriji Beograda radi procene prisustva ciklamata. Uzorci vode su sakupljeni u plastične boce od 1 L i čuvani u zamrzivaču bez dodatka konzervansa. Pre ekstrakcije na čvrstoj fazi, uzorci su odmrznuti i filtrirani kroz filtere od staklenih vlakana veličine 1–3 μm (Whatman GmbH, Dasel, Nemačka). Za izolovanje i koncentrovanje ciklamata korišćena je metoda ekstrakcije na čvrstoj fazi (eng. solid-phase extraction, SPE) uz upotrebu Oasis HLB kertridža kao adsorbensa. Na adsorbens je nanošeno 50 mL uzorka vode kome je prethodno podešena pH vrednost na 3,0. Zasladičić je eluiran sa pakovanja SPE kolone sa 10 mL metanola. Dobijeni ekstrakt je uparavan i rekonstituisan metanolom do zapremine od 1 mL.

2.3 LC–MS/MS analiza

LC–MS/MS analiza odabranog veštačkog zasladičića ciklamata izvršena je na Dionex UltiMate® 3000 HPLC sistemu u sprezi sa LTQ XL linearnim jonskim trapom kao masenim spektrometrom, proizvođača Thermo Fisher Scientific (Voltam, SAD). Elektrosprej ionizacija u negativnom režimu rada je korišćena kao ionizaciona tehnika. Za hromatografsko razdvajanje korišćena je reverznofazna kolona: Luna C8 (3,0 mm x 150 mm x 3 μm), proizvođača Phenomenex (Torans, SAD). Mobilna faza se sastojala od 84% vode, 15% metanola i 1% rastvora amonijum-acetata, pri konstantnom protoku od 0,33 mL min $^{-1}$. Kao prekursor ion odabran je deprotoonovani molekul m/z 178 koji je dalje fragmentisan uz optimizaciju kolizione energije. Na osnovu rezultata MS n analize, odabrane su karakteristične reakcije fragmentacije za kvantitativno određivanje (m/z 178 \rightarrow m/z 80) i potvrdu prisustva (m/z 178 \rightarrow m/z 96) ciklamata u realnim uzorcima.

3. REZULTATI I DISKUSIJA

LC–MS/MS analizom otpadne vode iz četiri kanalizaciona ispusta u Beogradu potvrđeno je

prisustvo ciklamata u svim analiziranim uzorcima. Koncentracije ciklamata su detektovane u opsegu od $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$ do $23,2 \mu\text{g L}^{-1}$ (tabela 2). Dobijene vrednosti ukazuju na veliku primenu ciklamata u prehrambenoj industriji u Republici Srbiji, kao i na metaboličku inertnost ovog jedinjenja u ljudskom organizmu. Najviši nivo ciklamata od $23,2 \mu\text{g L}^{-1}$ koji je detektovan u kanalizacionom ispustu kod Vilinih Voda (OTP4) može se objasniti većim populacionim opterećenjem koje obuhvata kolektor komunalnih otpadnih voda u ovom delu grada. Poređenja radi, znatno više vrednosti ciklamata zabeležene su u influentima postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda u Nemačkoj (do $190,0 \mu\text{g L}^{-1}$) [7] i Grčkoj (do $57,8 \mu\text{g L}^{-1}$) [10]. S obzirom na učestalost detektovanja ciklamata u otpadnim vodama i izuzetno veliko korišćenje u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, njegovo prisustvo u vodenim ekosistemima može biti potencijalni indikator zagađenja komunalnim otpadnim vodama [4].

Tabela 2. Koncentracije detektovanog veštačkog zasladičivača ciklamata u kanalizacionim ispustima Beograda

<i>Uzorci otpadne vode</i>	<i>Koncentracija ciklamata ($\mu\text{g L}^{-1}$)</i>
Ispust u reku Savu	
OTP1	16,6
Ispust u reku Dunav	
OTP2	4,3
OTP3	14,7
OTP4	23,2

Analizom četiri uzorka površinske vode iz beogradskih reka potvrđeno je prisustvo ciklamata u reci Savi (SAVA1), dok u Dunavu ciklamat nije detektovan (tabela 3).

Tabela 3. Koncentracije detektovanog veštačkog zasladičivača ciklamata u Savi i Dunavu

<i>Uzorci površinske vode</i>	<i>Koncentracija ciklamata (ng L^{-1})</i>
Reka Sava	
SAVA1	66,0
SAVA2	–
Reka Dunav	
DUNAV1	–
DUNAV2	–

S obzirom na to da se na Savi i Dunavu nalazi veliki broj kanalizacionih ispusta, kao i da Beograd nema postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda, jasno je da postoji veliki uticaj komunalnog zagađenja na kvalitet vode dve reke. Odsustvo ciklamata u tri od četiri analizirana uzorka rečne vode može se objasniti njegovom biodegradacijom, što je u skladu sa podacima iz literature [4,5], ali i velikim razblaženjem u rekama. Iako istraživanja pokazuju da ciklamat podleže značajnoj degradaciji u životnoj sredini, on se može koristiti kao pouzdani pokazatelj nedavnog (svežeg) zagađenja komunalnim otpadnim vodama [4].

4. ZAKLJUČAK

Prisustvo ciklamata u visokim koncentracijama (do $23,2 \mu\text{g L}^{-1}$) u svim analiziranim uzorcima otpadne vode, ali i u površinskoj vodi ($66,0 \text{ ng L}^{-1}$) ukazuje na široku upotrebu ovog zasladičivača u ishrani u Republici Srbiji, kao i na njegov kontinualni unos u životnu sredinu, što može dovesti do

štetnih posledica po akvatične organizme. S druge strane, zbog ispuštanja netretiranih otpadnih voda u reke, razni mikropolutanti poput veštačkih zasladića mogu potencijalno da ugroze kvalitet vode za piće, jer se najvećim delom Beograd vodom snabdeva iz reni bunara izgrađenih u priobalju reke Save.

ZAHVALNICA

Izradu ovog rada je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (br. ugovora: 451-03-9/2021-14/200287 i 451-03-9/2021-14/200135).

LITERATURA

- [1] Carocho, M., Morales, P., Ferreira, I.C.F.R.: Sweeteners as food additives in the XXI century: A review of what is known, and what is to come, *Food and Chemical Toxicology*, 107 (2017), pp. 302–317, ISSN: 0278-6915.
- [2] Naik, A.Q., Zafar, T., Shrivastava, V.K.: Environmental impact of the presence, distribution, and use of artificial sweeteners as emerging sources of pollution, *Journal of Environmental and Public Health*, 6 (2021), 11 pages, Article ID 6624569, ISSN: 1687–9813.
- [3] Pravilnik o prehrambenim aditivima, „*Službeni glasnik RS*“, br. 53/2018.
- [4] Tran, N.H., Hu, J., Li, J., Ong, S.L.: Suitability of artificial sweeteners as indicators of raw wastewater contamination in surface water and groundwater, *Water Research*, 48 (2014), pp. 433–456, ISSN: 0043–1354.
- [5] Luo, J., Zhang, Q., Cao, M., Wu, L., Cao, J., Fang, F., Li, C., Xue, Z., Feng, Q.: Ecotoxicity and environmental fates of newly recognized contaminants-artificial sweeteners: A review, *Science of the Total Environment*, 653 (2019), pp. 1149–1160, ISSN: 1879–1026.
- [6] Perkola, N., Sainio, P.: Quantification of four artificial sweeteners in Finnish surface waters with isotope-dilution mass spectrometry, *Environmental Pollution*, 184 (2014), pp. 391–396, ISSN: 1873–6424.
- [7] Scheurer, M., Brauch, H.-J., Lange, F.T.: Analysis and occurrence of seven artificial sweeteners in German waste water and surface water and in soil aquifer treatment (SAT), *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394 (2009), pp. 1585–1594, ISSN: 1618–2650.
- [8] Mawhinney, D.B., Young, R.B., Vanderford, B.J., Borch, T., Snyder, S.A.: Artificial sweetener sucralose in US drinking water systems, *Environmental Science and Technology*, 45 (2011), pp. 8716–8722, ISSN: 1520–5851.
- [9] Mortensen, A.: Sweeteners permitted in the European Union: safety aspects, *Scandinavian Journal of Food and Nutrition*, 50 (2006), pp. 104–116, ISSN: 1748–2796.
- [10] Kokotou, M.G., Thomaidis, N.S.: Determination of eight artificial sweeteners in wastewater by hydrophilic interaction liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical Methods*, 5 (2013), pp. 3825–3833, ISSN: 1759–9660.

=====

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

Sistemski zahtevi: 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

=====



AKADEMIJA TEHNIČKIH
STRUKOVNIH STUDIJA
BEOGRAD

atssb.edu.rs

ISBN-978-86-7498-087-3

9 788674 980873

A standard linear barcode representing the ISBN number 978-86-7498-087-3. The barcode is composed of vertical black bars of varying widths on a white background. Below the barcode, the numbers "9 788674 980873" are printed, likely for readability.