



Srpsko hemijsko društvo
Serbian Chemical Society

52. savetovanje
Srpskog hemijskog društva

KNJIGA RADOVA

52nd Meeting of
the Serbian Chemical Society

Proceedings

Novi Sad, 29. i 30. maj 2015.

Novi Sad, Serbia, May 29 and 30, 2015

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Narodna biblioteka Srbije, Beograd

54(082)(0.034.2)
577.1(082)(0.034.2)
66(082)(0.034.2)
66.0171.018(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво. Саветовање (52 ; 2015 ; Нови Сад)

Knjiga radova [Elektronski izvor] = Proceedings / 52. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Novi Sad, 29. i 30. maj 2015. = 52nd Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, Serbia, May 29-30, 2015 ; [organizator] Srpsko hemijsko društvo = [organizer] Serbian Chemical Society ; [urednici, editors] Biljana Abramović, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2015 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). – 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 24 cm : tekst

Sistemski zahtevi: nisu navedeni. - Nasl. sa naslovnog ekrana. – Uporedo srp. tekst i engl. prevod. - Tekst ćir. i lat. - Tiraž 160. - Registar.

ISBN 978-86-7132-057-3

а) Хемија - Зборници б) Биохемија - Зборници с) Технологија - Зборници д) Наука о материјалима - Зборници е) Животна средина - Зборници
COBISS.SR-ID 215335948

52. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA, NOVI SAD, 29. i 30. MAJ 2015.
52nd Meeting of the Serbian Chemical Society, Novi Sad, Serbia, May 29 and 30, 2015
Knjiga radova / Proceedings

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society, Karnegijeva 4/III, Beograd, Srbija
tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Živoslav **TEŠIĆ**, predsednik Društva

Urednici / Editors

Biljana **ABRAMOVIĆ**

Aleksandar **DEKANSKI**

Dizajn, slog i kompjuterska obrada teksta / Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar **DEKANSKI**

Tiraž / Circulation

160 primeraka / 160 Copy

Umnožavanje / Copying

Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva, Tehnološko-metalurški fakultet,
Karnegijeva 4, Beograd, Srbija

ISBN 978-86-7132-057-3

Svetovanje su podržali / *The meeting is supported by*



**Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja
Republike Srbije**
*Ministry of Education, Science and Technological Development
of Republic of Serbia*



**Pokrajinski sekretarijat za nauku i tehnološki razvoj
Autonomne pokrajine Vojvodine**
*Provincial Secretariat for Science and Technological Development of
Autonomous Province of Vojvodina*

 **SHIMADZU**

SUPERLAB[™]
INSPIRISAN KVALITETOM

REAHEM 

Analiza organske supstance iz uglja u cilju procene njegovog stepena karbonifikacije.....	52
<i>Zoran M. Milićević, Violeta J. Milićević, Tamara Đ. Premović</i>	
Analysis of organic substances from coal in order to assess its level carbonification	58
Hemija životne sredine / Environmental Chemistry	
Raspodela odabranih lekova i pesticida u sistemu voda-sediment.....	59
<i>Ivana V. Matić, Ljiljana M. Tolić, Svetlana D. Grujić, Mila D. Laušević</i>	
Distribution of selected pharmaceuticals and pesticides in water-sediment system	62
Effect of cement addition on the stabilization/solidification of electric arc furnace dust in the fly ash based geopolymers	63
<i>Irena Nikolić, Dijana Đurović, Boban Mugoša</i>	
Uticaj dodatka cementa na stabilizaciju/solidifikaciju elektropečne prašine u geopolimere na bazi pepela	65
The statistically significant differences of NO₂ emissions in the photocopying environment.....	67
<i>Jelena S. Kiurski, Vesna S. Kecic, Ivana B. Oros</i>	
Statistički značajne razlike emisije NO₂ u okruženju fotokopirnice	70
Uloga mikrofiltracije u završnoj obradi otpadnih voda industrije šećera.....	71
<i>Zita Šereš, Marina Šćiban, Ljubica Dokić, Dragana Šoronja Simović, Cecilia Hodur, Ivana Nikolić, Nikola Maravić</i>	
The role of microfiltration in sugar industry wastewater treatment	75
Biohemija / Biochemistry	
Toxic effects of cypermethrin (Cipkord®) on acetylcholinesterase and antioxidative enzymes activity in honey bee (<i>Apis mellifera</i> L.)	77
<i>Darko Batinić, Tatjana Nikolić, Snežana Milovac, Tanja Tunić, Danijela Kojić, Jelena Purać, Ivana Teodorović</i>	
Toksičnost cipermetrina (sredstvo za zaštitu bilja Cipkord®) na acetilholin-esterazu i antioksidativne enzime medonosne pčele (<i>Apis mellifera</i>, L.).....	80
Biotehnologija / Biotechnology	
Stabilizacija lipaza iz <i>Candida rugosa</i> jednostavnom i efikasnom imobilizacijom na hidroksiapatitu.....	81
<i>Jovana Trbojević Ivić, Dušan Veličković, Aleksandra Dimitrijević, Dejan Bezbradica, Marija Gavrović Jankulović, Nenad Milosavić</i>	
<i>Candida rugosa</i> lipase stabilization by simple and effective immobilisation on hydroxyapatite	84
Evaluation of oxidative stability of biodiesel – impact of natural antioxidants.....	86
<i>Biljana Damjanović-Vratnica</i>	
Procjena oksidativne stabilnosti biodizela – uticaj prirodnih antioksidanata	89
Organska hemija / Organic Chemistry	
Interactions of 5-aryl-1H-pyrazole-3-carboxylic acids with four human carbonic anhydrase isoforms - a molecular modelling perspective.....	90
<i>Ilija N. Cvijetić, Muhammet Tanç, Ivan O. Juranić, Tatjana Ž. Verbić, Claudiu T. Supuran, Branko J. Drakulić</i>	
Интеракције 5-арил-1H-пиразол-3-карбоксилних киселина са четири изоформе хумане карбо-анхидразе из перспективе молекулског моделовања	94
Teorijskaska hemija / Theoretical Chemistry	
Influence of protein environment on redox properties of cofactors: Redox potentials of artificial cytochrome b	96
<i>Dragan M. Popović, Ivan O. Juranić</i>	
Uticaj proteinskog okruzenja na osobine kofaktora: Redoks potencijal sintetičkih citohroma b.....	99
Nastava i istorija hemije / Education in and History of Chemistry	
Imamo li dovoljno hemijskog znanja o kozmetičkim proizvodima?	101
<i>Jasna M. Adamov, Stanislava I. Olič</i>	
Have we got sufficient chemical knowledge on cosmetic products?	105
Lav Aleksandrovič Čugajev prvi moderni ruski naučnik organske hemije.....	106
<i>Halaši J. Tibor, Snežana S. Kalamković, Mark. R. Mikloš, Jelena N. Mandić</i>	
Lev Aleksandrovich Chugaev first modern Russian scientist organic chemistry.....	109
Index Autora / Author Index.....	110

Hemija životne sredine / Environmental Chemistry

Raspodela odabranih lekova i pesticida u sistemu voda-sediment

Ivana V. Matić, Ljiljana M. Tolić, Svetlana D. Grujić, Mila D. Laušević

Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, 11 120 Beograd

Uvod

Organske zagađujuće materije, kao što su lekovi i pesticidi, predstavljaju problem u životnoj sredini zbog negativnog uticaja na živi svet i vodeni ekosistem¹. Nekonrolisano otpuštanje ovih zagađujućih materija u životnu sredinu može dovesti do njihove akumulacije u rečnim sedimentima, koji zatim mogu postati sekundarni izvor zagađenja. Takođe, putem vodenih organizama i lanca ishrane, ove zagađujuće materije mogu dospeti i do čoveka. Značajan broj istraživanja usmeren je na praćenje prisustva, transformaciju i prenos lekova i pesticida u vodenoj sredini², ali još uvek ne postoji dovoljno podataka o ponašanju ovih analita u sistemu voda-sediment³. Cilj ovog rada bio je ispitivanje načina adsorpcije i raspodele odabranih lekova i pesticida između vodene faze i sedimenta, kao i određivanje stepena adsorpcije i desorpcije. Za ispitivanje su odabrani lekovi: trimetoprim, metoprolol, lorazepam, karbamazepin, bromazepam, eritromicin i amlodipin, kao i pesticidi: atrazin, karbendazim, karbofuran i dimetoat. Za identifikaciju i kvantitativno određivanje lekova i pesticida korišćena je tečna hromatografija u sprezi sa tandem masenom spektrometrijom (LC-MS/MS, engl. Liquid Chromatography–Tandem Mass Spectrometry). Ova tehnika je tehnika izbora za analizu polarnih, neisparljivih i termonestabilnih jedinjenja u složenim matricama, kao što su sedimenti.

Ekperimentalni deo

Ispitivanje adsorpcije lekova i pesticida na sedimentu

Ravnotežne promene adsorpcije odabranih lekova i pesticida praćene su na osam koncentracija: 10, 25, 50, 75, 100, 250, 500 i 1000 ng/ml. Na uzorak sedimenta (1 g) dodato je 20 ml vodenog rastvora lekova i pesticida određene koncentracije. Dobijena suspenzija je mućkana tokom 24 h pri brzini od 300 obrtaja/min, a zatim je centrifugirana u trajanju od 10 minuta pri brzini od 4000 obrtaja/min. Vodena faza je dekantovana i pH-vrednost je podešena na 6. Ekstrakcija i prečišćavanje vodene faze izvršeni su na Oasis HLB kertridžima (Waters, Milford, SAD). Pre nanošenja uzorka, kertridži su kondicionirani sa 5 ml smeše metanol-dihlormetan (50:50, v/v) i 5 ml dejonizovane vode. Po nanošenju uzorka, izvršeno je eluiranje sa 10 ml smeše metanol-dihlormetan, a dobijeni ekstrakt je uparen do suva u struji azota u vodenom kupatilu na 25 °C. Ekstrakt je zatim rekonstituisan u 1 ml metanola, homogenizovan, filtriran i analiziran metodom LC–MS/MS.

Ispitivanje desorpcije lekova i pesticida sa sedimenta

Desorpcija analita sa sedimenta je ispitivana na dva uzorka iz prethodnog eksperimenta adsorpcije kod kojih je koncentracija vodenog rastvora lekova i pesticida u kontaktu sa sedimentom iznosila 100 i 500 ng/ml. Eksperiment desorpcije izveden je tako što su uzorci sedimenata dobijeni nakon adsorpcije analita osušeni na sobnoj temperaturi tokom noći. Osušenom sedimentu dodato je 5 ml smeše metanol-dihlormetan, a zatim je izvršena desorpcija analita sa sedimenta u ultrazvučnom kupatilu u trajanju od 25 minuta. Uzorak je centrifugiran, nakon čega je tečna faza dekantovana. Na preostalu čvrstu fazu ponovo je dodato 5 ml smeše rastvarača i postupak desorpcije je ponavljen još dva puta. Dobijeni supernatant (15 ml) uparen je do suva, rekonstituisan u 1 ml metanola, homogenizovan i filtriran. Uzorak je analiziran metodom LC–MS/MS, na isti način kao i ekstrakt dobijen nakon adsorpcije.

LC–MS/MS analiza

Analiza dobijenih ekstrakata izvedena je prema prethodno razvijenim instrumentalnim metodama za određivanje lekova⁴ i pesticida⁵. Korišćen je Surveyor HPLC sistem (Thermo Fisher Scientific, SAD). Za razdvajanje analita upotrebljena je Zorbax Eclipse® XDB-C18 reverzno-fazna kolona (Agilent Technologies, SAD), dimenzija: 4,6 mm × 75 mm × 3,5 μm. Ispred kolone je postavljena predkolona,

dimenzija $4,6 \text{ mm} \times 12,5 \text{ mm} \times 5 \text{ }\mu\text{m}$. Mobilna faza se sastojala od metanola, dejonizovane vode i sirćetne kiseline. Alikvot od $10 \text{ }\mu\text{l}$ finalnog ekstrakta injektovan je u HPLC sistem. Za detekciju i kvantifikaciju analita korišćen je jonski trap kao maseni analizator (LCQ Advantage, Thermo Fisher Scientific, SAD) sa elektrosprej tehnikom jonizacije u pozitivnom modu.

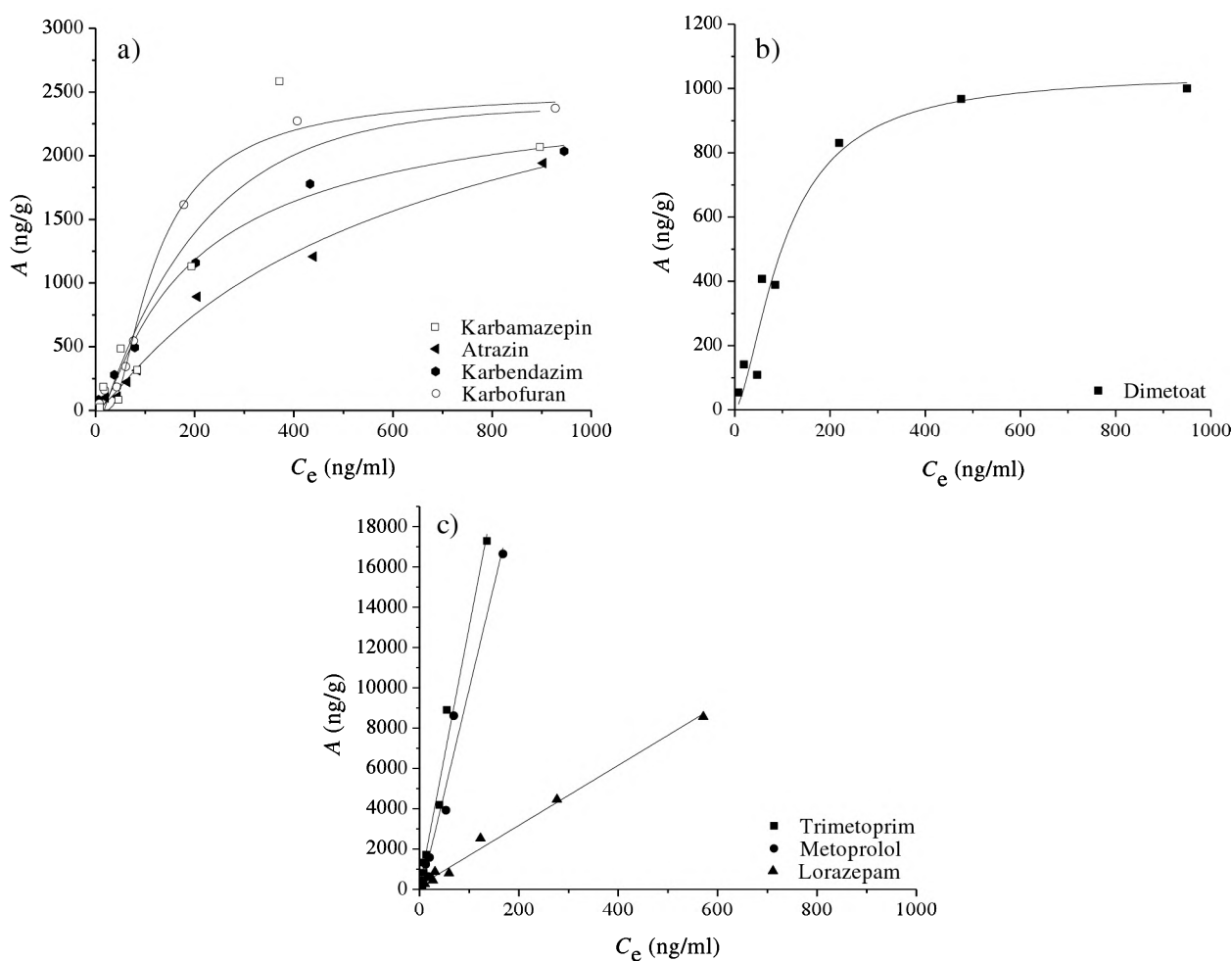
Rezultati i diskusija

Zbog raznovrsnih hemijskih struktura i širokog opsega polarnosti molekula, lekovi i pesticidi mogu ispoljiti složeno adsorpciono ponašanje^{6,7}. Iz tog razloga, dobijeni eksperimentalni podaci su obrađeni pomoću tri adsorpciona modela (tabela 1) koji mogu opisati ravnotežnu raspodelu analita između vodene faze i sedimenta.

Tabela 1. Adsorpcioni modeli ravnotežne raspodele analita između vodene faze i sedimenta

Model	Frojdlihova izoterma	Lengmirova izoterma	Linearna izoterma
Jednačina	$A = K_f \cdot C_e^{1/n}$	$A = (K_l \cdot C_e \cdot q_{\max}) / (1 + K_l \cdot C_e)$	$A = K_d \cdot C_e$
Linearizovan oblik	$\log A = \log K_f + 1/n \cdot \log C_e$	$C_e/A = 1/(K_l \cdot q_{\max}) + C_e/q_{\max}$	

Parametri u jednačinama su: A – masa adsorbovanog analita po gramu sedimenta (ng/g), izračunata iz razlike početne i ravnotežne koncentracije; C_e – ravnotežna koncentracija analita u rastvoru nakon adsorpcije (ng/ml); K_f i n – Frojdlihove konstante; K_l – Lengmirova konstanta; q_{\max} – maksimalni adsorpcioni kapacitet (ng/g); K_d – linearna konstanta. Za određivanje parametara Frojdlihovog i Lengmirovog modela, kao i za određivanje korelacionog koeficijenta linearne zavisnosti R^2 , koriste se linearizovani oblici jednačina. Što je vrednost koeficijenta R^2 bliža 1, to je bolje slaganje sa adsorpcionim modelom.



Slika 1. Grafički prikaz adsorpcionih izoterma odabranih analita: (a) Frojdlihove, (b) Lengmirove i (c) linearne izoterme

Na slici 1 prikazane su adsorpcione izoterme ispitivanih lekova i pesticida. Na osnovu dobijenih vrednosti korelacionih koeficijenata ($0,8242 \leq R^2 \leq 0,9816$), adsorpcija leka karbamazepina i pesticida atrazina, karbendazima i karbofurana može se opisati Frojndlihovom izotermom (slika 1a). Ovaj model ukazuje na to da se adsorpcija odigrava u više slojeva i da je proces adsorpcije reverzibilan. Zbog toga se ovi analiti mogu očekivati kako u sedimentima, tako i u površinskoj i podzemnoj vodi. Adsorpcija pesticida dimetoata na sedimentu se može opisati Lengmirovom izotermom ($R^2 = 0,8732$) (slika 1b). Lengmirov model ukazuje na jaču, monoslojnu adsorpciju. Zato se očekuje značajna akumulacija dimetoata u rečnim sedimentima, odnosno ne očekuje se prisustvo ovog pesticida u vodenoj sredini. Trimetoprim, metoprolol i lorazepam su lekovi koji pokazuju linearnu zavisnost između mase adsorbovanog analita i ravnotežne koncentracije analita (slika 1c). Ovi analiti pokazuju veliki afinitet adsorpcije što znači da se mogu adsorbovati na sedimentu u većoj koncentraciji od ispitivane, posebno u slučaju trimetoprime. Adsorpcija lekova bromazepama, eritromicina i amlodipina se ne može opisati adsorpcionim izotermama jer se ovi analiti u potpunosti vezuju za sediment, u ispitivanom opsegu koncentracija. Zbog toga se prisustvo ovih lekova ne očekuje u vodenoj sredini.

Na osnovu rezultata eksperimenata adsorpcije i desorpcije izračunata je masa adsorbovanih lekova i pesticida po gramu sedimenta (A , ng/g), procenat adsorpcije (A , %), masa desorbovanih lekova i pesticida sa grama sedimenta (D , ng/g) i procenat desorpcije (D , %). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Adsorpcija/desorpcija odabranih analita na uzorku rečnog sedimenta

Analiti	100 ng/ml				500 ng/ml				
	A (ng/g)	A (%)	D (ng/g)	D (%)	A (ng/g)	A (%)	D (ng/g)	D (%)	
LEKOVI	Trimetoprim	1731	87	1098	63	8905	89	5583	63
	Metoprolol	1594	80	809	51	8618	86	3411	40
	Lorazepam	810	41	219	27	4467	45	1466	33
	Karbamazepin	316	16	292	92	2584	26	1726	67
	Bromazepam	1946	97	150	8	9841	98	631	6
	Eritromicin	1968	98	495	25	9839	98	1678	17
	Amlodipin	1981	99	134	7	9944	99	829	8
PESTICIDI	Atrazin	314	16	185	59	1207	12	749	62
	Karbendazim	495	25	381	77	1779	18	1175	66
	Karbofuran	546	27	84	15	2273	23	348	15
	Dimetoat	389	19	39	10	967	10	187	19

Rezultati adsorpcije analita pokazuju da lekovi imaju veći afinitet adsorpcije na sedimentu (16–99%) od pesticida (10–27%). Lekovi trimetoprim, metoprolol, bromazepam, eritromicin i amlodipin pokazuju visok stepen adsorpcije ($\geq 80\%$), dok se lorazepam i karbamazepin znatno manje adsorbuju (16–45%). Lek trimetoprim pokazuje i visok procenat desorpcije sa sedimenta (63%), zbog čega se njegovo prisustvo može očekivati u vodenoj sredini. Lek karbamazepin je specifičan po tome što se, pored male adsorpcije na sedimentu, u potpunosti desorbuje, što ukazuje na veliku verovatnoću njegovog nalaženja u vodenoj sredini. Ostali lekovi se u malom procentu desorbjuju sa sedimenta, pa se prisustvo ovih analita ne očekuje u vodenoj sredini. Od ispitivanih pesticida, koji pokazuju slabu adsorpciju na sedimentu, atrazin i karbendazim se desorbjuju u većoj količini ($\geq 59\%$) od karbofurana i dimetoata ($\leq 19\%$), zbog čega je u vodenoj sredini izvesnije prisustvo atrazina i karbendazima.

Takođe je izvršena uporedna analiza rezultata adsorpcije/desorpcije odabranih analita sa dobijenim rezultatima ispitivanja prisustva lekova i pesticida u uzorcima sedimenata, površinskih i podzemnih voda reke Dunav i njenih pritoka Tise, Save i Velike Morave⁸. Lekovi trimetoprim i lorazepam su detektovani u površinskim vodama, dok je eritromicin detektovan samo u rečnom sedimentu, što je u skladu sa dobijenim rezultatima eksperimenata adsorpcije i desorpcije. Velika verovatnoća nalaženja

karbamazepina u vodenoj sredini potvrđena je rezultatima navedene studije u kojoj je ovaj lek bio najčešće detektovan analit. Lek bromazepam nije detektovan u ispitivanim uzorcima sedimenata i vode, dok metoprolol i amlodipin nisu bili obuhvaćeni navedenom studijom. Od odabranih pesticida, atrazin, karbendazim i karbofuran su detektovani u ispitivanim vodama, dok su u rečnim sedimentima pronađeni atrazin, karbofuran i dimetoat. Izuzev dimetoata, raspodela navedenih pesticida u sistemu voda-sediment se može objasniti reverzibilnim procesom Frojndlihove adsorpcije na sedimentu. Adsorpcija pesticida dimetoata, koja se opisuje Lengmirovom izotermom i monoslojnom adsorpcijom, kao i mali procenat desorpcije sa sedimenta, su u skladu sa rezultatima studije⁸ gde je ovaj analit detektovan samo u rečnim sedimentima u visokim koncentracijama (do 1222 ng/g).

Zaključak

U ovom radu ispitan je način adsorpcije i raspodele odabranih lekova i pesticida između vodene faze i sedimenta, i određen je stepen adsorpcije i desorpcije odabranih analita. Utvrđeno je da Frojndlihov model dobro opisuje reverzibilnu adsorpciju leka karbamazepina i pesticida atrazina, karbendazima i karbofurana. Takođe, zbog visokog procenta desorpcije karbamazepina, atrazina i karbendazima, očekuje se njihovo prisustvo u sistemu voda-sediment, dok se zbog nižeg procenta desorpcije karbofuran očekuje u manjoj koncentraciji u vodi. Lengmirov model opisuje monoslojnu adsorpciju pesticida dimetoata. S obzirom na to da se dimetoat i desorbuje u malom procentu, ovaj analit se može akumulirati u sedimentima. Adsorpcija lekova trimetoprima, metoprolola i lorazepam se može opisati linearnim modelom, što znači da se ovi analiti mogu adsorbovati na sedimentu u koncentracijama većim od ispitivanih, naročito trimetoprim. Za razliku od metoprolola i lorazepama, lek trimetoprim se u velikom procentu i desorbuje sa sedimenta, pa je i verovatnoća njegovog nalaženja u vodi veća. Rezultati su takođe pokazali da se lekovi bromazepam, eritromicin i amlodipin u potpunosti adsorbuju na sedimentu, a da se u malom procentu desorbuju sa sedimenta, pa je njihova akumulacija u sedimentima očekivana. Dobijeni eksperimentalni rezultati su upoređeni sa rezultatima ispitivanja prisustva lekova i pesticida u uzorcima sedimenata, površinskih i podzemnih voda reke Dunav i njenih pritoka Tise, Save i Velike Morave, pri čemu je dobijeno dobro slaganje.

Zahvalnica: Izradu ovog rada je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (br. projekta ON 172007).

Distribution of selected pharmaceuticals and pesticides in water-sediment system

The aim of this study was investigation of the adsorption and distribution of the selected pharmaceuticals and pesticides between water phase and sediment, as well as determination of the adsorption and desorption extent using sediment of the Danube River. Adsorption data of the drug carbamazepine and pesticides atrazine, carbendazim and carbofuran fit well to Freundlich isotherm, implying reversible adsorption. Due to high desorption extent of carbamazepine, atrazine and carbendazim, their presence in water-sediment system is expected, whereas lower desorption level of carbofuran indicates lower expected concentration of this pesticide in water. Langmuir model describes monolayer adsorption of pesticide dimethoate. This pesticide also shows low desorption extent, indicating its high accumulation in sediments. Adsorption data of pharmaceuticals trimethoprim, metoprolol and lorazepam fit fine to the linear model. These analytes show high adsorption affinity and can be adsorbed onto sediment at concentrations higher than tested. Unlike metoprolol and lorazepam, trimethoprim exhibits higher desorption level, so it is expected in water. Pharmaceuticals bromazepam, erythromycin and amlodipine displayed almost complete adsorption onto sediment and extremely low desorption rate, so their accumulation in sediments is expected.

Literatura:

1. Y.-Y. Yang, G. S. Toor, S. F. Williams, *J. Soils Sediments* **15** (2015) 993.
2. Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, L. D. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X. C. Wang, *Sci. Total Environ.* **473–474** (2014) 619.
3. J. Zhou, N. Broodbank, *Water Res.* **48** (2014) 61.
4. S. Grujić, T. Vasiljević, M. Laušević, *J. Chromatogr. A* **1216** (2009) 4989.
5. N. Dujaković, S. Grujić, M. Radišić, T. Vasiljević, M. Laušević, *Anal. Chim. Acta* **678** (2010) 63.
6. B. Pan, P. Ning, B. Xing, *Environ. Sci. Pollut. Res.* **16** (2009) 106.
7. T. Katagi, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* **187** (2006) 133.
8. T. Radović, S. Grujić, A. Petković, M. Dimkić, M. Laušević, *Environ. Monit. Assess.* **187** (2015) 4092.