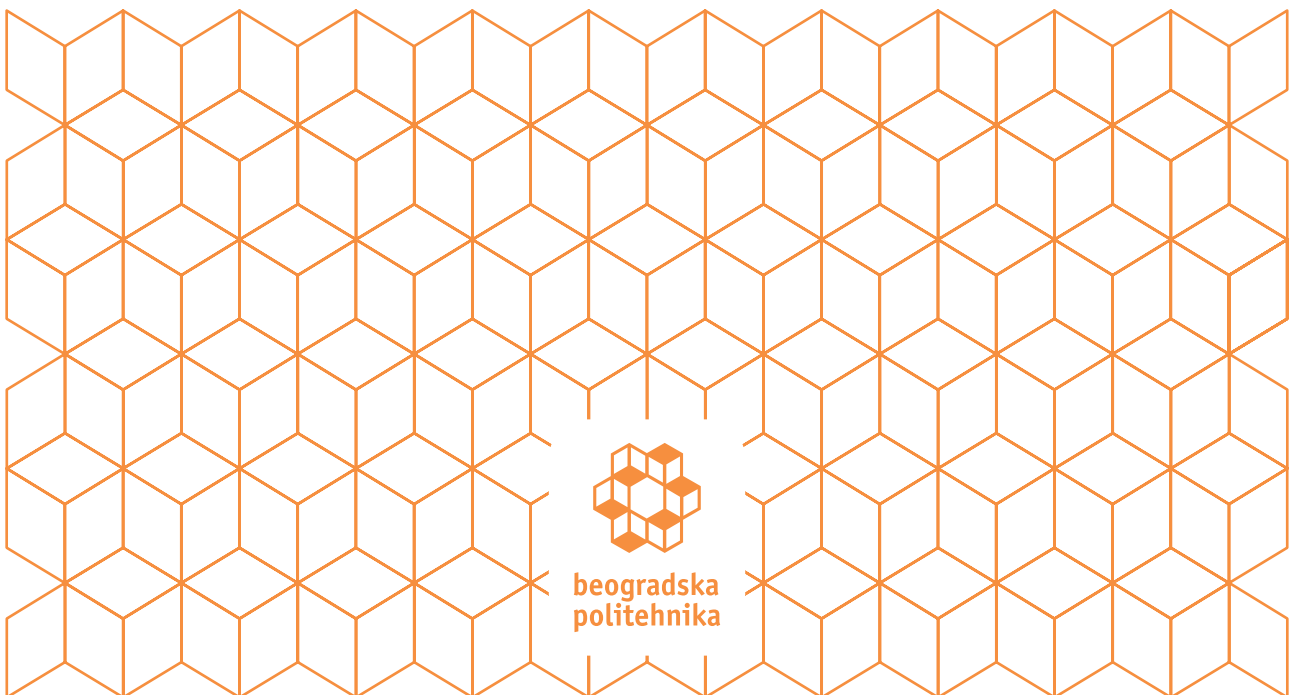




ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017

ZBORNİK Politehnika RADOVA 2017

Beograd, 8. decembar 2017. godine




beogradska
politehnika





**ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017**

**ZBORNİK
RADOVA**

Izdavač

VISOKA ŠKOLA STRUKOVNIH STUDIJA
BEOGRADSKA POLITEHNIKA

Za izdavača

prof. dr Marina Stamenović

Urednici sekcija:

mr Vesna Alivojvodić

prof. dr Šimon Đarmati

prof. dr Dragoslav Ugarak

prof. dr Dragutin Jovanović

prof. dr Natalija Simeonović

Tehnička priprema i dizajn korica

prof. mr Duško Trifunović



**ČETVRTI NAUČNO-STRUČNI SKUP
POLITEHNIKA 2017**

ZBORNİK RADOVA

**Upravljanje otpadom
Zaštita životne sredine
Bezbednost i zdravlje na radu
Menadžment kvalitetom
Dizajn i tehnologije**

Beograd, 2017.

Skup podržali:

Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije
Ministarstvo zaštite životne sredine Republike Srbije
Konferencija akademija strukovnih studija Srbije
Uprava za bezbednost i zdravlje na radu
Inženjerska akademija Srbije

Sponzori:

TEHPRO, Beograd
ALBO, Batajnica – Zemun
E-RECIKLAŽA, Niš
A.D. INSA, Zemun
SUPERLAB, Beograd
FILD, Pančevo
ANAHM, Beograd

PROGRAMSKI ODBOR:

Prof. dr Aleksandar Jovović, *Univerzitet u Beogradu, Mašinski fakultet, Beograd, predsednik*
Radmila Šerović, *Ministarstvo zaštite životne sredine*
prof. dr Branko Savić, *Konferencija akademija strukovnih studija Srbije*
Marina Furtula, *Uprava za bezbednost i zdravlje na radu*
prof. dr Filip Kokalj, *Univerzitet u Mariboru, Mašinski fakultet, Maribor, Slovenija*
prof. dr Elizabeta Bahtovska, *Univerzitet St. Kliment Ohridski, Tehnički fakultet, Bitolj, Makedonija*
doc. dr Katarina Kaplarski, *Univerzitet Metropolitan, Fakultet digitalnih umetnosti, Beograd*
prof. dr Žarko Janković, *Univerzitet u Nišu, Fakultet zaštite na radu, Niš*
prof. dr Nikola Vujanović, *Q-Expert Consulting, Beograd*
prof. dr Milivoj Pavlović, *Univerzitet umetnosti u Beogradu, Fakultet likovnih umetnosti, Beograd*
prof. dr Miloš Jelić, *Istraživačko razvojni centar "ALFA TEC", Niš*
dr Radoslav Raković, *Energoprojekt ENTEL, Beograd*
prof. dr Dragoslav Ugarak, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. dr Marina Stamenović, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. dr Šimon Đarmati, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. dr Dragutin Jovanović, *Beogradska politehnika, Beograd*
prof. mr Duško Trifunović, *Beogradska politehnika, Beograd*
mr Rade Pejović, *Beogradska politehnika, Beograd*
Aleksandar Kutrički, *Beogradska politehnika, Beograd*

ORGANIZACIONI ODBOR:

mr Vesna Alivojvodić, *predsednik*
prof. dr Natalija Simeonović, *zamenik predsednika*
Nebojša Ćurčić
Srđan Trajković
Željko Zdravković
Nataša Bukumirić
Novak Milošević

RECENZENTI:

prof. dr Šimon Đarmati, prof. dr Olivera Jovanović, dr Ivana Matić Bujagić, prof. dr Saša Marković, doc. dr Vladimir Pavićević, prof. dr Marina Stamenović, dr Aleksandra Božić, mr Vesna Alivojvodić, prof. dr Dragoslav Ugarak, prof. dr Dragutin Jovanović, prof. dr Svetozar Sofijanić, prof. dr Živko Stjelja, prof. dr Miloš Jelić, prof. dr Vitimir Miladinović, prof. dr Koviljka Banjević, prof. dr Aleksandra Nastasić, mr Jelena Zdravković, prof. mr Duško Trifunović, prof. dr Natalija Simeonović

Jasmina Stuparević <i>Odlaganje čvrstog otpada u opštini Bor</i>	107
Veljko Vasilić, Stefan Spasić, Nada Nikolić <i>Kompostiranje u kućnim uslovima</i>	112
Dejana Petković, Jovana Šaula <i>Reciklaža otpadnih automobila</i>	117
Vojislav Pantelić <i>Reciklaža asfalta u funkciji održivog razvoja</i>	122

SEKCIJA ZAŠTITA ŽIVOTNE SREDINE

Gordana Janevska, Elizabeta Bahtovska <i>SBR – Postrojenje za prečišćavanje otpadnih voda: inženjerski pristup izbora hidromašinske opreme</i>	130
Marko Ilić, Vladanka Presburger Ulniković <i>Odabir optimalnog tretmana komunalnih otpadnih voda na primeru postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda grada Skoplja</i>	136
Marina Maletić, Marija Vukčević, Ana Kalijadis, Biljana Babić, Tatjana Đurkić, Mila Laušević <i>Aktivirani hidrotermalni karbon na bazi piljevine kao novi SPE sorbent za analizu lekova i pesticida u vodenim uzorcima</i>	142
Danijela Prokić, Marija Vukčević, Ivana Matić Bujagić, Marina Maletić, Ana Kalijadis, Tatjana Đurkić <i>Uklanjanje estrona, 17β-estradiola i 17α-etinilestradiola iz vode na aktivnim ugljeničnim tkaninama</i>	148
Jovica Sokolović, Branislav Stakić, Radmila Marković, Vojka Gardić <i>Značaj i primena filter-antracita u prečišćavanju voda</i>	154
Vladimir Nikolić, Zoran Štirbanović, Dragana Marilović <i>Primena elektroflotacije u prečišćavanju otpadnih voda</i>	160
Ana Popović, Radoje Laušević, Vladimir Pavićević <i>Key steps and indicators for local water security action planning</i>	166
Mitko Kostov, Stojanče Nusev <i>Algoritam za izdvajanje rubova dimnih gasova pomoć u wavelet transformacije i best fitting aproximacija</i>	171
Živko Ralić, Srđan Tomić, Tatjana Ilić Kosanović, Damir Ilić <i>Posledice industrijskog organizovanja proizvodnje na održivi razvoj i emisiju CO₂</i>	177
Maja Poznanović Spahić, Dragan Manojlović, Sanja Sakan, Sandra Škrivanj, Bojan Trbić Glavaš, Pavle Tančić, Srebrenka Petrović <i>Koncentracija i biodostupnost toksičnih metala u zemljištu Srednjeg Banata (Vojvodina, Srbija)</i>	183
Eleonora Gvozdić, Ivana Matić Bujagić, Tatjana Đurkić, Svetlana Grujić <i>Maseni spektri odabranih veštačkih zaslađivača</i>	188
Marina Stamenović, Milica Karanac, Maja Đolić, Zlate Veličković, Tihomir Kovačević, Nevena Prlainović, Aleksandar Marinković <i>Uklanjanje jona bakra primenom modifikovanog pepela iz termoelektrana</i>	193



MASENI SPEKTRI ODABRANIH VEŠTAČKIH ZASLAĐIVAČA

Eleonora Gvozdić, Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, egvozdic@tmf.bg.ac.rs
Ivana Matić Bujagić, VŠSS „Beogradska politehnika“, Univerzitet u Beogradu, imatic@politehnika.bg.ac.rs;
imatic@tmf.bg.ac.rs

Tatjana Đurkić, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, tanjav@tmf.bg.ac.rs
Svetlana Grujić, Tehnološko-metalurški fakultet, Univerzitet u Beogradu, cekili@tmf.bg.ac.rs

Izvod

Veštački zaslađivači su supstance čija je primena veoma zastupljena u prehrambenim proizvodima, lekovima i sredstvima za oralnu higijenu. Međutim, najnovija istraživanja su pokazala da se, kao rezultat ispuštanja efluenata iz postrojenja za prečišavanje otpadnih voda i netretiranih otpadnih voda, tragovi ovih jedinjenja mogu naći u prirodnim vodama. Zbog ekotoksičnosti i potencijalnih štetnih efekata po živi svet veštački zaslađivači su svrstani u klasu novih emergentnih zagađujućih materija. Takođe, zbog postojanosti u životnoj sredini i nepotpunog uklanjanja u postrojenjima za tretman otpadnih voda, neki od njih, poput acesulfama i sukraloze, se mogu koristiti kao indikatori zagađenja komunalnim otpadnim vodama. U ovom radu su analizirani maseni spektri pojedinačnih standardnih rastvora veštačkih zaslađivača acesulfama K, saharina, ciklamata i aspartama. Maseni spektri analita dobijeni su korišćenjem linearnog jonskog trapa, kao masenog spektrometra, a kao jonizaciona tehnika korišćena je elektrosprej jonizacija. Najintenzivniji joni u MS spektru su dalje fragmentisani, uz optimizaciju energije sudara za dobijanje najintenzivnijeg i najstabilnijeg fragmentnog jona. Ispitan je i uticaj sastava mobilne faze i dodatak aditiva na intenzitet odabranih jona. Na osnovu rezultata MSⁿ analize, izabrane su karakteristične reakcije fragmentacije za kvantitativno određivanje i potvrdu prisustva svakog analita.

Ključne reči: veštački zaslađivači; masena spektrometrija; emergentne zagađujuće materije.

MASS SPECTRA OF SELECTED ARTIFICIAL SWEETENERS

Abstract

Artificial sweeteners are substances that are widely used in food products, medicines and oral care products. However, the latest research has shown that, as a result of wastewater effluents and untreated wastewater discharges, traces of these compounds can be found in natural waters. Due to their ecotoxicity and potentially harmful health effects, artificial sweeteners are regarded as new emerging pollutants. Furthermore, due to environmental persistence and incomplete removal in wastewater treatment plants, some of them, such as acesulfame and sucralose, can be used as indicators of municipal wastewater pollution. In this paper, mass spectra of individual standard solutions of artificial sweeteners acesulfame K, saccharin, cyclamate and aspartame were analyzed. Mass spectra of the analytes were obtained using linear ion trap as a mass spectrometer, and electrospray ionization was used as an ionization technique. The most intensive ions in the MS spectrum were further fragmented, with the optimization of collision energy to obtain the most intensive and stable fragment ions. Also, the influence of mobile phase composition and addition of the additives on the intensity of the selected ions was tested. Based on results of MSⁿ analysis,

specific fragmentation reactions for quantitative determination and confirmation of analyte's presence were selected.

Keywords: artificial sweeteners; mass spectrometry; emerging contaminants.

UVOD

Veštački zaslađivači obuhvataju supstance različitih hemijskih struktura koje se koriste kao zamena za šećer u prehrambenim proizvodima, lekovima i sredstvima za oralnu higijenu (1). Moć zaslađivanja im je i do nekoliko stotina puta veća od saharoze, dok s druge strane imaju nisku energetska vrednost. Ove supstance se ne metabolišu u ljudskom telu i izlučuju se uglavnom nepromenjene. Najnovija istraživanja su pokazala da se veštački zaslađivači mogu detektovati u prirodnim vodenim ekosistemima (2,3). Glavni izvori dospevanja veštačkih zaslađivača u životnu sredinu su efluenti iz postrojenja za prečišćavanje otpadnih voda i netretirane komunalne otpadne vode. Njihovo ponašanje i dugoročni ekotoksikološki uticaj u vodenim resursima i dalje su nepoznati, pa su zbog toga svrstani u klasu novih, emergentnih zagađujućih materija. Zbog velike stabilnosti i slabe adsorpcije na čvrste čestice, kao i zbog nepotpunog uklanjanja u postrojenjima za prečišćavanje otpadnih voda, neki od njih, poput acesulfama i sukraloze, predstavljaju pogodne indikatore zagađenja vode komunalnim otpadnim vodama (4).

Dosadašnji podaci o prisustvu i raspodeli veštačkih zaslađivača u životnoj sredini su veoma ograničeni. Iz tog razloga, postoji potreba za razvojem multirezidualne metode za određivanje tragova veštačkih zaslađivača u različitim matricama iz životne sredine. U ovom radu su analizirani maseni spektri odabranih veštačkih zaslađivača acesulfama K, saharina, ciklamata i aspartama koji su snimani u tri različite smeše rastvarača. Na osnovu dobijenih rezultata maseno-spektrometrijske analize (MS), izvršen je odabir optimalnog rastvarača koji može biti korišćen kao mobilna faza u razvoju hromatografske metode za određivanje veštačkih zaslađivača u uzorcima vode. Takođe, na osnovu rezultata MSⁿ analize odabrane su karakteristične reakcije fragmentacije za kvantitativno određivanje i potvrdu prisustva svakog analita u realnim uzorcima.

EKSPERIMENTALNI DEO

Osnovni standardni rastvori odabranih veštačkih zaslađivača pripremljeni su u metanolu u koncentraciji od 100 µg ml⁻¹. Za svaki analit pripremljena su tri različita standardna rastvora koncentracije 10 µg ml⁻¹ za maseno-spektrometrijsku analizu: standard zaslađivača u smeši metanol/voda (1:1, v/v), standard zaslađivača u smeši metanol/vodeni rastvor mravlje kiseline koncentracije 0,2% (1:1, v/v) i standard zaslađivača u smeši metanol/vodeni rastvor amonijum-acetata koncentracije 4 mmol l⁻¹ (1:1, v/v). Svi rastvori su pre analize čuvani na 4 °C.

Unošenjem standardnog rastvora svakog analita koncentracije 10 µg ml⁻¹ direktno u maseni spektrometar, podešena je osetljivost instrumenta za odabrani jon svakog ispitivanog jedinjenja. Za snimanje masenih spektara odabranih veštačkih zaslađivača korišćen je LTQ XL (Thermo Fisher Scientific, SAD) linearni jonski trap kao maseni analizator, a kao jonizaciona tehnika korišćena je elektrosprej jonizacija (ESI). Maseni spektri su snimani u pozitivnom i negativnom režimu rada jonskog izvora, u opsegu *m/z* 50–1000. Za svaki analit odabran je prekursor jon, koji je dalje fragmentisan, uz optimizaciju energije sudara sa atomima helijuma (kolizione energije), da bi se dobio najintenzivniji i najstabilniji fragmentni jon.

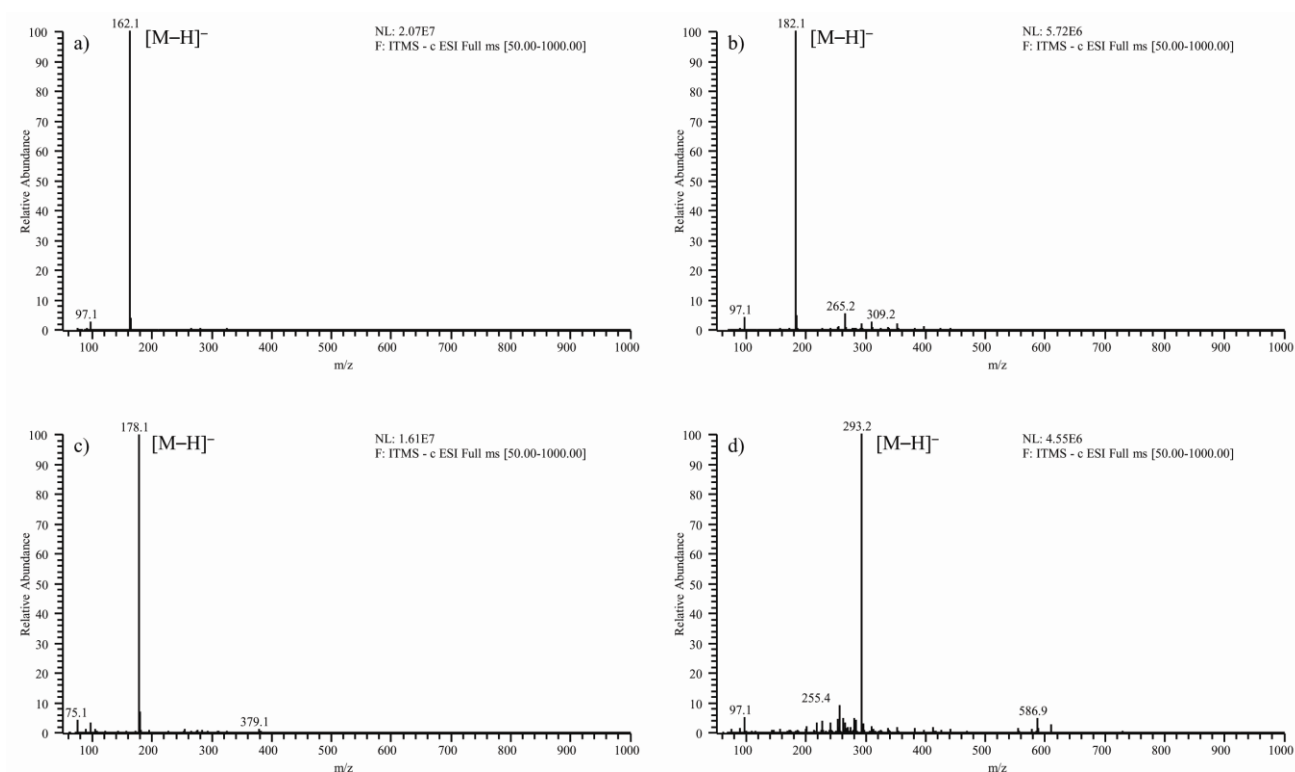
REZULTATI I DISKUSIJA

Dobijeni rezultati su pokazali da se u procesu elektrosprej jonizacije dobijaju deprotonovani ([M–H]⁻) i protonovani ([M+H]⁺) molekuli veštačkih zaslađivača koji se razlikuju po intenzitetu signala (tabela 1) u zavisnosti od vrste rastvarača. Najintenzivniji signali negativnih jona su dobijeni kada je snimanje vršeno iz smeše metanol/voda. Maseni spektri acesulfama K, saharina, ciklamata i aspartama snimljeni u smeši metanol/voda, u negativnom režimu rada jonskog izvora, prikazani su na slici 1.

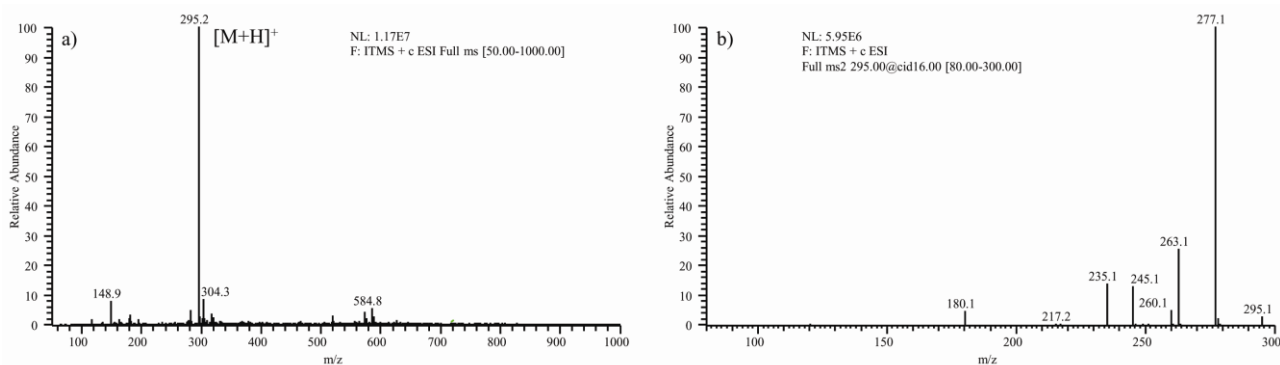
U pozitivnom režimu rada jonskog izvora, acesulfam K, saharin i ciklamat nisu dali stabilne protonovane molekule. Jedino je u slučaju aspartama postignuta jonizacija, ali samo u prisustvu mravlje kiseline (slika 2) i amonijum-acetata kao aditiva. Naime, aspartam rastvoren u smeši metanola i vode ne daje stabilne pozitivne jone. S druge strane, intenzitet signala protonovanog molekula aspartama (m/z 295) snimanog u smeši sa mravljom kiselinom, prevazilazi intenzitet signala, kako pozitivnog jona u prisustvu amonijum-acetata, tako i bilo kog negativnog jona ovog zaslađivača (tabela 1).

Tabela 1. Intenzitet signala deprotonovanih i protonovanih molekula veštačkih zaslađivača u tri različite vrste rastvarača pri koncentraciji $10 \mu\text{g ml}^{-1}$

Analit	Molekulski jon	Metanol/voda	Metanol/vodeni	Metanol/vodeni
			rastvor mravlje kiseline	rastvor amonijum-acetata
Acesulfam K	162 $[\text{M}-\text{H}]^-$	$2,07 \cdot 10^7$	$5,55 \cdot 10^6$	$6,04 \cdot 10^6$
Saharin	182 $[\text{M}-\text{H}]^-$	$5,72 \cdot 10^6$	$2,50 \cdot 10^6$	$3,39 \cdot 10^6$
Ciklamat	178 $[\text{M}-\text{H}]^-$	$1,61 \cdot 10^7$	$2,90 \cdot 10^6$	$2,28 \cdot 10^6$
Aspartam	293 $[\text{M}-\text{H}]^-$	$4,55 \cdot 10^6$	$5,95 \cdot 10^6$	$1,49 \cdot 10^6$
	295 $[\text{M}+\text{H}]^+$	–	$1,17 \cdot 10^7$	$1,84 \cdot 10^6$



Slika 1. Maseni spektri odabranih veštačkih zaslađivača snimljeni u smeši metanol/voda u negativnom režimu rada jonskog izvora: a) acesulfam K, b) saharin, c) ciklamat, d) aspartam



Slika 2. Maseni spektri aspartama snimljeni u smeši metanol/vodeni rastvor mravlje kiseline: a) ESI(+)MS; b) ESI(+)MS²

Kao prekursor joni za sve veštačke zaslađivače odabrani su deprotonovani molekuli. Optimizacijom kolizijske energije izvršena je fragmentacija prekursor jona pri čemu su dobijeni stabilni fragmentni joni koji mogu biti korišćeni za kvantifikaciju analita. Svi veštački zaslađivači u MS² spektru imaju, osim jona za kvantifikaciju (uokvireni punom linijom i osenčeni), i jone preko kojih se može vršiti potvrda prisustva analita (uokvireni isprekidanom linijom) (tabela 2).

Tabela 2. MSⁿ reakcije fragmentacije odabranih veštačkih zaslađivača

Analit	MS	Kolizijska energija (%)	MS ²	Kolizijska energija (%)	MS ³	Kolizijska energija (%)	MS ⁴
Acesulfam K	162 [M-H] ⁻	27	82	—	—	—	—
			102	—	—	—	—
			98	—	—	—	—
Saharin	182 [M-H] ⁻	41	106	—	—	—	—
			62	—	—	—	—
Ciklamat	178 [M-H] ⁻	36	80	—	—	—	—
			96	—	—	—	—
Aspartam	293 [M-H] ⁻	20	261	21	217	24	126
			200	—	—	—	—
			275	—	—	—	—
			277	15	245	19	217
	295 [M+H] ⁺	16	263	13	235	20	217
			235	—	—	—	—
			245	—	—	—	—
			180	—	—	—	—

Kao što se može videti iz tabele 2, fragmentne jone aspartama dobijene MS² analizom bilo je moguće dalje fragmentisati, tj. bila je moguća i MS³ i MS⁴ analiza. U slučaju ostalih veštačkih zaslađivača, acesulfama K, saharina i ciklamata, nakon MS² analize nisu dobijeni stabilni fragmentni joni, pa nije bilo moguće izvršiti više stupnjeve maseno-spektrometrijske analize.

Na osnovu pregleda literature može se zaključiti da se odabrani veštački zaslađivači najčešće analiziraju metodom elektrosprej tandem masene spektrometrije kao deprotonovani molekuli (2,3), što je potvrđeno i u ovom radu. Takođe, aspartam i saharin su jedini veštački zaslađivači koji mogu biti određivani i u pozitivnom režimu rada jonskog izvora (5). U nekim istraživanjima, uz korišćenje trostrukog kvadrupola kao masenog analizatora, dobijeni su identični fragmentni joni kao u ovom radu (3). Međutim, češće se pominju druge MS² reakcije fragmentacije deprotonovanih molekula koje su odabrane za kvantifikaciju i potvrdu prisustva zaslađivača (6,7), što je rezultat

razlike u mogućnostima detekcije fragmentnih jona jonskog trapa i trostrukog kvadrupola. Tako je za kvantifikaciju saharina odabran jon m/z 42 (2,7) koji u ovoj studiji nije mogao biti detektovan zbog ograničenja linearnog jonskog trapa. Iz istog razloga je, u drugom istraživanju, za potvrdu prisustva ciklamata odabran jon m/z 64 (6) koji u ovoj studiji nije detektovan.

ZAKLJUČAK

Snimanje masenih spektara odabranih veštačkih zaslađivača u različitim smešama rastvarača je izvršeno u cilju određivanja najpovoljnijih uslova pri kojima je moguće nedvosmisleno identifikovati i kvantifikovati posmatrane analite u realnim uzorcima. Ispitivanjem uticaja sastava rastvarača na intenzitet odabranih jona, utvrđeno je da se najintenzivniji signali jona dobijaju u smeši metanola i vode. Na osnovu ovih rezultata, moguće je odabrati optimalni sastav mobilne faze u daljem razvoju hromatografske metode za analizu veštačkih zaslađivača. Na osnovu rezultata MS^n analize, izabrane su karakteristične reakcije fragmentacije za kvantitativno određivanje i potvrdu prisustva svakog analita koje će biti korišćene u konačno razvijenoj analitičkoj metodi za određivanje tragova veštačkih zaslađivača u otpadnim i prirodnim vodama, kao i u vodi za piće.

Zahvalnica:

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

LITERATURA

1. Kroger M, Meister K, Kava R., J Food Sci 2006;5:35–47.
2. Scheurer M, Brauch HJ, Lange FT., Anal Bioanal Chem 2009;394:1585–1594.
3. Buerge IJ, Buser HR, Kahle M, Muller MD, Poiger T., Environ Sci Technol 2009;43:4381–4385.
4. Van Stempvoort DR, Roy JW, Brown SJ, Bickerton G., J Hydrol 2011;401:126–133.
5. Ferrer, I, Thurman EM., J Chromatogr A 2010;1217:4127–4134.
6. Berset J, Ochsenbein N., Chemosphere 2012;88:563–569.
7. Ordóñez EY, Quintana JB, Rodil R, Cela R., J Chromatogr A 2012;1256:197–205.

CIP- Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије

502/504(497.11)(082)(0.034.2)

628.477(082)(0.034.2)

331.45/.46(082)(0.034.2)

005.6(082)(0.034.2)

7.05(082)(0.034.2)

НАУЧНО-стручни скуп Политехника (4 ; 2017 ; Београд)

Politehnika 2017 [Elektronski izvor] : zbornik radova / Četvrti naučno-stručni skup Politehnika 2017, Beograd, 8. decembar 2017.godine ; [urednici Vesna Alivojvodić ... et al.]. - Beograd : Visoka škola strukovnih studija Beogradska politehnika, 2017 (Beograd : Visoka škola strukovnih studija Beogradska politehnika). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemska zahtevi: Nisu navedeni. - Nasl. sa nasl. ekrana. - Tiraž 220. - Napomene i bibliografske reference uz tekst. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts

ISBN 978-86-7498-074-3

- a) Животна средина - Заштита - Зборници
- b) Отпадне материје - Рециклажа - Зборници
- c) Заштита на раду - Зборници
- d) Управљање квалитетом - Зборници
- e) Дизајн - Зборници

COBISS.SR-ID 252201228



**beogradska
politehnika**



9 788674 980743 >
ISBN 978-86-7498-074-3