

**UNIVERZITET EDUKONS**  
**Fakultet zaštite životne sredine**  
**Sremska Kamenica**

**ANALIZA HEMOMETRIJSKIH I**  
**ANALITIČKIH KARAKTERISTIKA**  
**PERZISTENTNIH ORGANSKIH**  
**SUPSTANCI**  
**Doktorska disertacija**

**Mentor:**  
**Prof. dr Igor Kuzmanovski**

**Kandidat:**  
**mr Nataša Stojić**

**Sremska Kamenica, 2016.**

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Univerzitet Edukons  
Fakultet zaštite životne sredine

**KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

<b>Redni broj: RBR</b>	
<b>Identifikacioni broj: IBR</b>	
<b>Tip dokumentacije: TD</b>	<b>Monografska dokumentacija</b>
<b>Tip zapisa: TZ</b>	<b>Tekstualni štampani materijal</b>
<b>Vrsta rada (dipl, mag, dr): VR</b>	<b>Doktorska disertacija</b>
<b>Ime i prezime autora: AU</b>	<b>mr Nataša Stojić, dipl. ing.</b>
<b>Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN</b>	<b>dr Igor Kuzmanovski, redovni profesor</b>
<b>Naslov rada: NR</b>	<b>Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci</b>
<b>Jezik publikacije: JP</b>	<b>srpski</b>
<b>Jezik izvoda/apstrakta: JI</b>	<b>srpski /engleski</b>
<b>Zemlja publikovanja: ZP</b>	<b>Srbija</b>
<b>Uže geografsko područje: UGP</b>	<b>Srbija</b>
<b>Godina: GO</b>	<b>2016.</b>
<b>Izdavač: IZ</b>	<b>autorski reprint</b>
<b>Mesto i adresa: MA</b>	<b>Univerzitet Edukons, ul. Vojvode Putnika 87, Sremska Kamenica</b>
<b>Fizički opis rada: FO</b>	<b>Četiri poglavlja, 181 stranica, 90 slika, 35 tabela, 129 referenci, 1 prilog</b>
<b>Naučna oblast: NO</b>	<b>Zaštita životne sredine</b>
<b>Naučna disciplina: ND</b>	<b>Zaštita životne sredine</b>
<b>Predmetna odrednica, ključne reči:</b>	<b>Dugotrajni organski zagađivači, polibromovani difenil etri, zagađujuće supstance, životna</b>

<b>PO</b>	<b>sredina, Stokholmska konvencija, polihlorovani bifenili, teški metali, kontaminirane lokacije, Vojvodina, gasna hromatografija, optimizacija, validacija, hemometrija, samoorganizovane mape, eksperimentalni dizajn.</b>
<b>UDK</b>	
<b>Čuva se u: ČU</b>	<b>Biblioteka Univerziteta Educons, Sremska Kamenica</b>
<b>Važna napomena: VN</b>	<b>Nema</b>
<b>Izvod/Apstrakt IZ</b>	<b>U Srbiji trenutno postoji vrlo mali broj naučnih podataka o nivou novih zagađujućih supstanci u zemljištu. Pogotovo nema dostupnih informacija o koncentracijama polibromovanih difenil etera (PBDE) u zemljištu. Ni jedna laboratorija u Srbiji se ne bavi analizom pomenutih polutanata. Zbog toga je u ovoj doktorskoj disertaciji optimizovana metoda određivanja PBDE-a u zemljištu pomoću hemometrijski razvijenog modela za optimizaciju uslova ekstrakcije i instrumentalne analize PBDE-a. Definisano je najoptimalnije vreme trajanje ekstrakcije, najbolji odnos rastvarača koji se koriste za ekstrakciju i instrumentalni uslovi koji daju najbolji prinos ekstrakcije. Optimizovani uslovi su primenjeni na uzorcima zemljišta uzeti sa površinskog sloja zemljišta sa 24 lokaliteta (u blizini deponija, bivše ranžirne stanice, deponija sekundarnih sirovina i auto otpada) iz pet regiona na teritoriji Vojvodine. Prinos BDE kongenera je bio između 80% i 115%. Koncentracija ukupnih PBDE-a se kretala od 4,4 do 729 <math>\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}</math> apsolutno suvog zemljišta. Najveći udeo u ukupnom zbiru su imali BDE 99, BDE 47 i BDE 209. Kako bi dobili više informacija o zagađenju zemljišta u blizini deponija bile su analizirane i koncentracije teških metala Cd, Co, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni i Zn. Sadržaj Co, Cu, Ni i Zn u gotovo svim uzorcima je bio preko propisanih graničnih vrednosti. Urađena je i analiza hemijskih i mehaničkih karakteristika zemljišta. Sa ciljem da se vidi da li postoji nekakva povezanost između koncentracija teških metala, mehaničkih i hemijskih karakteristika zemljišta i sadržaj PBDE-a u zemljištu i na taj način da se pretpostavi mogući zajednički antropogeni izvor, izračunati su koeficijenti korelacije. Koristeći samoorganizovane mape urađeno je grupisanje uzoraka na osnovu koncentracija BDE kongenera, mehaničkog sastava zemljišta i koncentracija</b>

	<p>teških metala u analiziranim uzorcima zemljišta. Kao potencijalno kontaminirane lokacije PCB-ovima su izabrane lokacije gde su prisutni PCB transformatori, uzorkovano je zemljište i analizirano je prisustvo sedam PCB kongenera. Nađene vrednosti sadržaja PCB-a su bili u opsegu od 0,308 do 0,872 mg·kg<sup>-1</sup> a.s.z. što je iznad propisanih graničnih vrednosti od 0,02 mg·kg<sup>-1</sup>. Originalan naučni doprinos ove disertacije ogleda se u definisanju optimalnih uslova ekstrakcije i optimizacije celokupne metode određivanja PBDE-a u zemljištu. Rezultati ovog istraživanja su prvi prezentovani rezultati o prisustvu PBDE-a u zemljištu u Vojvodini, kao i na celoj teritoriji Srbije, i predstavljaju osnovu za dalja istraživanja u tom pravcu.</p>
Datum prihvatanja od strane NN veća: DP	
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije (ime i prezime, titula, zvanje, naziv institucije, status): KO	<p><b>Predsednik:</b> Prof. dr Mira Pucarević, redovni profesor, Univerzitet Edukons <b>Član:</b> Prof. dr Igor Kuzmanovski, redovni profesor, Univerzitet Sv. Kiril i Metodij, Makedonija - mentor <b>Član:</b> Doc. dr Hristina Stevanović Čarapina, docent, Univerzitet Edukons</p>

EDUCONS UNIVERISTY  
Faculty of environmental protection

**KEY DOCUMENT INFORMATION**

<b>Number *consecutive:</b> ANO	
<b>Identification number:</b> INO	
<b>Document type:</b> DT	Monograph documentation
<b>Type of record:</b> TR	Textual printed material
<b>Contents code (BA/BSc, MA/MSc, PhD):</b> CC	PhD
<b>Author:</b> AU	mr Nataša Stojić, dipl. ing.
<b>Mentor (title, name, post):</b> MN	PhD Igor Kuzmanovski, professor
<b>Document title:</b> TI	Analysis of chemometrics and analytical characteristics of persistent organic substances
<b>Language of main text:</b> LT	Serbian
<b>Language of abstract:</b> LA	English/Serbian
<b>Country of publication:</b> CP	Serbia
<b>Locality of publication:</b> LP	Serbia
<b>Year of publication:</b> PY	2016
<b>Publisher:</b> PU	Author
<b>Place of publication:</b> PP	EDUCONS University
<b>Physical description:</b> PD	4 chapters, 181 pages, 90 figures, 35 tables, 1 appendix
<b>Scientific field:</b> SF	Environmental Science
<b>Scientific discipline:</b> SD	Environmental Science
<b>Subject, Key words</b> SKW	Persistent organic pollutants, polybrominated diphenyl ethers (PBDE), pollutants, environment, Stockholm convention, polychlorinated biphenyl (PCB) congeners, heavy metals, contaminated

	sites, Vojvodina, gas chromatography, optimization, validation, chemometrics, self-organizing maps, experimental design.
<b>UC (universal class. code)</b>	
<b>Holding data: HD</b>	<b>In the Library of the Educons University, Sremska Kamenica</b>
<b>Note: N</b>	<b>No notes</b>
<b>Abstract: AB</b>	<b>There is very little scientific data on the levels of new environmental emerging substances in the soil in Serbia. Especially there are no available information on the concentrations of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the soil. None of the laboratories in Serbia does not analyze mentioned pollutants. Therefore, in this doctoral dissertation is optimized method for determining PBDEs in soil, using chemometric model developed for optimization of extraction conditions and instrumental analysis of PBDE's. Optimal duration of extraction, the best ratio of solvents used for extraction and instrumental conditions that give the best recovery of extraction are defined. The optimized conditions are applied on soil samples taken from the surface layer of soil from 24 locations (near landfills, ex marshalling yard, dump of secondary raw materials and automotive waste) in Autonomous Province of Vojvodina. Recovery values of BDE congeners ranged between 80% and 115%. Total PBDEs concentrations ranged from 4.4 to 729 <math>\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}</math> of absolutely dry soil. Highest contribution to total sum have BDE 99, BDE 47 and BDE 209. In addition to this, in order to get more informations about the pollution of the soil near the potentially contaminated sites the concentrations of Cd, Co, Cr, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni and Zn were also measured. The contents of Co, Cu, Ni and Zn in almost all samples were exceed the limit values. Also, the analysis of chemical and mechanical characteristics of the soil was done. With the aim to see whether there is an correlation between concentrations of heavy metals, mechanical and chemical characteristics of the soil and PBDEs content in the soil and thus to assume a common potential anthropogenic origin, correlation coefficients were calculated. Using self-organized maps grouping of samples was done on the basis of concentration of BDE congeners, mechanical soil</b>

	<p><b>composition and based on the concentration of heavy metals in the analyzed soil samples.</b></p> <p><b>As of potentially contaminated sites with PCBs were chosen sites with PCB transformers, sampled the soil and analyzed the presence of seven PCB congeners. Found values content of PCBs were in the range of 0.308 to 0.872 mg·kg<sup>-1</sup> a.d.s. which is above the prescribed limit values of 0.02 mg·kg<sup>-1</sup>.</b></p> <p><b>Original scientific contribution of this thesis lies in defining the optimum conditions for extraction and optimization methods for determining total PBDE in the soil. The results of this research presented the first results on the presence of PBDEs in the soil in Vojvodina, as well as the entire territory of Serbia, and are the basis for further researchs in this direction.</b></p>
<b>Accepted by Sc. Board on: AS</b>	
<b>Defended/Viva voce Ph D exam. on: DE</b>	
<b>PhD Examination Panel: DB</b>	<p><b>Chairperson: PhD Mira Pucarević, professor, Educons University</b></p> <p><b>Member: PhD Igor Kuzmanovski, professor, University Sv. Kiril i Metodij, Makedonija - mentor</b></p> <p><b>Member: PhD Hristina Stevanović Čarapina, docent, Educons University</b></p>

## SADRŽAJ

1. UVOD .....	15
1.1. Cilj istraživanja .....	16
2. PREGLED LITERATURE .....	18
2.1. Fizičko – hemijske karakteristike PBDE kongenera .....	18
2, 4, 4' tribromodiphenyl ether - BDE 28 .....	20
2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether - BDE 47 .....	21
2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether - BDE 99 .....	22
2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether - BDE 100 .....	23
2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether - BDE 153 i hexabromodiphenyl ether - BDE 154 .....	24
2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphenyl ether - BDE 183 .....	25
Decabromodiphenyl ether - BDE 209 .....	26
2.2. Mehanizam delovanja PBDE-a .....	28
2.3. Proizvodnja i upotreba PBDE-a .....	28
2.4. Prisustvo PBDE-a u životnoj sredini .....	32
2.4.1. Putevi razgradnje PBDE-a u životnoj sredini .....	34
2.4.1. Prisustvo PBDE-a u životnoj sredini u Srbiji .....	35
2.5. Uticaj PBDE-a na ljude .....	35
2.6. Polihlorovani bifenili kao zagađivači zemljišta .....	37
2.7. Teški metali kao zagađivači zemljišta .....	39
2.8. Zakonodavstvo .....	40
2.8.1. Osnovni principi Stokholmske konvencije .....	40
2.8.2. Zakonodavstvo u Republici Srbiji o PBDE-ovima, PCB-ovima i teškim metalima .....	42
2.9. Analitičke metode za kvalitativno i kvantitativno određivanje PBDE-a .....	47
2.9.1. Ekstrakcione metode .....	47
2.9.2. Metode prečišćavanja uzorka .....	60
2.9.3. Instrumentalne metode .....	61
2.9.4. Selekcija kolone .....	62
2.10. Validacija metode .....	64
2.11. Hemometrijska optimizacija metode .....	69
2.11.1. Eksperimentalni dizajn .....	69



2.11.2. Samoorganizovane mape.....	71
2.12. Radna hipoteza.....	74
3. ISTRAŽIVAČKI EKSPERIMENTALNI DEO .....	75
3.1. Materijal i metod rada.....	75
3.1.1. Hemijski reagensi, standardni rastvori i oprema.....	76
3.1.2. Optimizacija eksperimentalnih uslova analize .....	77
3.1.3. Prikupljanje i priprema uzoraka .....	83
3.1.4. Određivanje osnovnih hemijskih svojstava uzorkovanog zemljišta .....	106
3.1.5. Analiza opasnih materija (PBDE-a, PCB-a i teških metala) u uzorcima zemljišta .....	108
3.2. Rezultati i diskusija.....	109
3.2.1. Analiza eksperimentalnog dizajna .....	109
3.2.2. Validacija metode.....	111
3.2.3. Mehanički sastav uzorkovanog zemljišta.....	120
3.2.4. Osnovna hemijska svojstva uzorkovanog zemljišta.....	125
3.2.5. Analiza sadržaja PBDE-a u uzorkovanom zemljištu .....	128
3.2.6. Analiza sadržaja teških metala u uzorcima zemljišta.....	134
3.2.7. Analiza mogućih uticaja koncentracija teških metala, mehaničkih i hemijskih karakteristika zemljišta na sadržaj PBDE-a u zemljištu.....	139
3.2.8. Rezultati dobijeni upotrebom samoorganizovanih mapa .....	142
3.2.9. Analiza sadržaja PCB kongenera u zemljištu .....	147
4. ZAKLJUČCI.....	148
Pravci daljih istraživanja .....	155
LITERATURA .....	157
PRILOZI.....	171

#### Spisak tabela

Tabela 2.1. Fizička svojstva BDE kongenera.....	20
Tabela 2.2. Ranija upotreba komercijalne smeše penta-PBDE u polimerima/smolama, primena i artikli .....	30
Tabela 2.3. Ranija upotreba komercijalne smeše okta-BDE u polimerima/materijalima, primena i proizvodi.....	31

Tabela 2.4. Stare i nove POPs hemikalije .....	41
Tabela 2.5. Granične i remedijacione vrednosti koncentracije metala u zemljištu (mg·kg <sup>-1</sup> apsolutno suve materije).....	46
Tabela 2.6. Analitičke metode za određivanje PBDE-a u biološkim materijalima.....	47
Tabela 2.7. Analitičke metode za određivanje PBDE-a u životnoj sredini .....	50
Tabela 2.8. Klasifikacija kapilarnih kolona u odnosu na veličine dijametara.....	63
Tabela 3.1. Šematski prikaz vrednosti optimizovanih eksperimentalnih parametara ....	78
Tabela 3.2. Optimizacija instrumentalnih parametara.....	82
Tabela 3.3. Najbolje vrednosti faktora rezolucije BDE kongenera.....	83
Tabela 3.4. Lokacije prikupljenih uzoraka .....	84
Tabela 3.5. Šematski prikaz 3 <sup>2</sup> eksperimentalnog dizajna.....	110
Tabela 3.6. Procenjene vrednosti koeficijenata za posmatrane faktore za osam PBDE kongenera.....	110
Tabela 3.7. LOD vrednosti PBDE-a.....	112
Tabela 3.8. LOQ vrednosti PBDE-a.....	112
Tabela 3.9. Vrednosti korišćene za ispitivanje linearnosti odgovora detektora .....	113
Tabela 3.10. Prinos ekstrakcije BDE kongenera (%).....	115
Tabela 3.11. Parametri za određivanje ponovljivosti eksperimenta izveden u tri ponavljanja .....	116
Tabela 3.12. Rezultati analize uticaja temperature injektora na površinu ispod pika BDE kongenera.....	117
Tabela 3.13. Mehanički sastav zemljišta .....	120
Tabela 3.14. Osnovna hemijska svojstva uzorkovanog zemljišta .....	125
Tabela 3.15. Koncentracije osam BDE kongenera dobijeni GC-ECD analizom zemljišta .....	128
Tabela 3.16. Koncentracija teških metala u uzorcima zemljišta .....	134
Tabela 3.17. Pearsonova korelaciona matrica između koncentracija PBDE-a i teških metala .....	140

Tabela 3.18. Pearsonova korelaciona matrica između koncentracija PBDE-a i hemijskih karakteristika zemljišta.....	141
Tabela 3.19. Koncentracija 7 PCB kongenera u uzorovanom zemljištu.....	147
Tabela 1. PBDE kongeneri.....	171
Tabela 2. Klasifikacija zemljišta po mehaničkom sastavu prema Tommerup-u.....	177
Tabela 3 . Američka klasifikacija zemljišta prema hemijskoj reakciji (vrednostima pH).....	177
Tabela 4. Klasifikacijazemljišta prema hemijskoj reakciji (po Thun-u). ....	178
Tabela 5. Podela zemljišta na osnovu sadržaja kalcijum karbonata (Kastori et al., 1991).....	178
Tabela 6. Podela zemljišta na osnovu sadržaja humusa (Scheffer-Schachtschabel)....	178
Tabela 7. Klasifikacija zemljišta na osnovu koncentracije lakopristupacnog fosfora..	178
Tabela 8. Granične vrednosti obezbeđenosti zemljišita ukupnim azotom po Wohltmann-u.....	179

#### Spisak slika

Slika 2.1. Strukturna formula BDE 28 kongenera.....	20
Slika 2.2. Strukturna formula BDE 47 kongenera.....	21
Slika 2.3. Produkti fotodegradacije BDE 47 kongenera.....	22
Slika 2.4. Strukturna formula BDE 99 kongenera.....	23
Slika 2.5. Strukturna formula BDE 100 kongenera.....	23
Slika 2.6. Struktura BDE 153 kongenera .....	24
Slika 2.7. Struktura BDE 154 kongenera .....	24
Slika 2.8. Produkti fotodegradacije BDE 153 kongenera.....	25
Slika 2.9. Strukturna formula BDE 183 kongenera.....	25
Slika 2.10. Strukturna formula BDE 209 kongenera.....	26
Slika 2.11. Šema mehanizma fotokatalitičke degradacije BDE 209 kongenera .....	27

Slika 2.12. Pasivni uzorkivač vazduha .....	33
Slika 2.13. Aktivni uzorkivač vazduha.....	33
Slika 2.14. Proces ekstrakcije na čvrstoj fazi .....	54
Slika 2.15. Silika gel.....	54
Slika 2.16. Šematski prikaz SDME metode .....	55
Slika 2.17. Šematski prikaz polupropustljive membrane .....	56
Slika 2.18. Šema procesa SPME .....	57
Slika 2.19. Šematski prikaz Soxhlet aparature .....	57
Slika 2.20. Šema procesa ubrzane tečne ekstrakcije .....	58
Slika 2.21. Fluid management system – FMS .....	61
Slika 2.22. Šematski prikaz kapilarnih kolona .....	63
Slika 2.23. Presek kapilarne kolone koja se koristi u gasnoj hromatografiji .....	64
Slika 2.24. Šema 3 <sup>2</sup> dizajna .....	71
Slika 2.25. Šematski prikaz procesnog elementa .....	71
Slika 2.26. Šematski prikaz veštačke neuronske mreže (crna kutija).....	72
Slika 2.27. Izgled dvodimenzionalne samoorganizovane mape.....	73
Slika 2.28. SOM neuroni .....	74
Slika 3.1. Prečišćavanje ekstrakta silika gelom na staklenim kolonama prečnika 2,5 cm .....	79
Slika 3.2. Prečišćavanje ekstrakta aluminijum oksidom .....	80
Slika 3.3. Prečišćavanje ekstrakta pomoću SPE kolone.....	81
Slika 3.4. Mapa Vojvodine sa obeleženim lokacijama uzorkovanja.....	84
Slika 3.6. Prijemna zona Novosadske deponije, uzorak LI/1 .....	87
Slika 3.7. Hala za separaciju otpada na Novosadskoj deponiji .....	87
Slika 3.8. Segment 1 Novosadske deponije.....	88
Slika 3.9. Položaj Stare ranžirne stanice (Ložionice) Novi Sad i mesta uzorkovanja....	88

Slika 3.10. Stari putnički vagon parkiran na lokaciji LII/4 .....	89
Slika 3.11. Unutrašnjost vagona .....	89
Slika 3.12. Uzimanje uzorka sa lokacije LII/5 .....	89
Slika 3.13. Položaj Zrenjaninske deponije i mesta uzorkovanja .....	90
Slika 3.14. Izgled Zrenjaninske deponije .....	90
Slika 3.15. Auto-servis (otpad) u Žablju, uzorak LIV/7 .....	90
Slika 3.16. Položaj Javne deponije u Žablju i mesta uzorkovanja .....	91
Slika 3.17. Izgled Javne deponije u Žablju.....	91
Slika 3.18. Položaj deponije u Srbobranu i mesta uzorkovanja .....	92
Slika 3.19. Prikaz nekontrolisanog odlaganja otpada na deponiji u Srbobranu .....	92
Slika 3.20. Položaj Javne deponije u Vrbasu i mesta uzorkovanja .....	93
Slika 3.21. Stari deo deponije u Vrbasu, uzorak LVII/10 .....	93
Slika 3.22. Noviji deo deponije u Vrbasu, uzorak LVII/11 .....	93
Slika 3.23. Izgled deponije u Kuli .....	94
Slika 3.24. Položaj Javne deponije u Crvenki i mesta uzorkovanja .....	94
Slika 3.25. Izgled deponije u Crvenki .....	95
Slika 3.26. Položaj deponije u Bačkoj Topoli i mesta uzorkovanja .....	95
Slika 3.27. Zatrpavanje otpada na deponiji u Bačkoj Topoli .....	95
Slika 3.28. Položaj Javne deponije „Aleksandrovačka bara” u Subotici i mesta uzorkovanja .....	96
Slika 3.29. Izgled Gradske deponije u Subotici.....	96
Slika 3.30. Izgled deponije u Irigu .....	97
Slika 3.31. Izgled Divlje deponije u Rumi .....	97
Slika 3.32. Položaj Javne i Divlje deponije u Rumi i mesta uzorkovanja.....	98
Slika 3.33. Položaj Javne deponije u Staroj Pazovi i mesta uzorkovanja .....	99
Slika 3.34. Izgled deponije u Staroj Pazovi.....	99

Slika 3.35. Položaj Javne deponije u Indiji i mesta uzorkovanja .....	100
Slika 3.36. Izgled javne deponije u Indiji.....	100
Slika 3.37. Izgled regionalne deponije Srem - Mačva.....	101
Slika 3.38. Položaj regionalne deponije Srem – Mačva i mesta uzorkovanja.....	101
Slika 3.39. Položaj lokaliteta za otkup sekundarnih sirovina u Bačkom Jarku i mesta uzorkovanja .....	102
Slika 3.40. Izgled Stanice za otkup sekundarnih sirovina .....	102
Slika 3.41. Kontaminirani transformator .....	104
Slika 3.42. ICP-OES sistem Thermo iCAP 6500 Duo .....	109
Slika 3.43. Grafički prikaz kalibracionih krivi za osam BDE kongenera .....	115
Slika 3.44. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera (C= 0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora 220 °C .....	118
Slika 3.45. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera (C= 0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora 230 °C .....	119
Slika 3.46. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera (C= 0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora 240 °C .....	119
Slika 3.47. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera (C= 0,05 $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora 250 °C .....	120
Slika 3.48. Pedološka mapa Vojvodine sa obeležanim lokacijama uzorkovanja (žuta-deponije, zelena – Stara ranžirna stanica, crvena – auto -otpad, crna – Stanica za otkup sekundarnih sirovina) .....	124
Slika 3.49. Šematski prikaz analitičke metode za analizu PBDE-a.....	128
Slika 3.50. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima pored deponija .....	131
Slika 3.51. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima pored auto-otpada .....	132
Slika 3.52. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima sa lokacije Stare ranžirne stanice.....	133
Slika 3.53. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima sa lokacije za otkup sekundarnih sirovina .....	134
Slika 3.54. Koncentracije Ni i Zn u uzorcima zemljišta.....	137

Slika 3.55. Koncentracije teških metala u uzorcima zemljišta sa lokacije Stare ranžirne stanice .....	138
Slika 3.56. Slojevi SOM-a koji odgovaraju koncentracijama osam BDE kongenera ..	142
Slika 3.57. Neuron SOM-a sa obeležanim uzorcima .....	143
Slika 3.58. Slojevi SOM-a istrenirane koristeći koncentracije analiziranih BDE kongenera i mehaničke karakteristike zemljišta .....	145
Slika 3.59. Neuron SOM-a sa obeležanim (a) rednim brojevima uzoraka i sa (b) tipovima zemljišta sa kojih su uzeti uzorci.....	146
Slika 3.60. Slojevi SOM-a istrenirane koristeći koncentracije teških metala .....	146
Slika 3.61. Neuron SOM-a sa rednim brojevima uzoraka.....	147
Slika 3.62. Hromatogram uzorka br.10 .....	148

## 1. UVOD

Dugotrajne organske zagađujuće supstance (persistent organic pollutants - POPs) su, po definiciji, organska jedinjenja veoma otporna na fotolitičku, biološku i hemijsku degradaciju. Ova jedinjenja su takođe, umereno isparljiva, što omogućava njihov atmosferski transport na velike udaljenosti. POPs jedinjenja se vrlo slabo rastvaraju u vodi, a veoma dobro u mastima, pa lako prolaze kroz fosfolipidne strukture bioloških membrana, nakon čega se deponuju u masnom tkivu i drugim tkivima sa visokim sadržajem lipida. Sve ove osobine obezbeđuju široku rasprostranjenost ovih jedinjenja u životnoj sredini, čak i u onim regijama u kojima nikada nisu bili korišteni. Zbog toga su POPs hemikalije okarakterisane kao ubikvitarna klasa jedinjenja.

Iako postoje i prirodni izvori emisije organohlorinih jedinjenja, najveći broj POPs hemikalija vodi poreklo iz antropogenih izvora, što je vezano za proizvodnju, primenu i odlaganje ovih hemikalija.

Opšta populacija je najčešće izložena POPs hemikalijama preko hrane. Često su ove supstance prisutne u radnoj i životnoj sredini, a poznata su i akcidentna trovanja. Ekspozicija POPs jedinjenjima može izazvati štetne efekte na zdravlje ljudi. Ovi efekti najčešće podrazumevaju neurološke poremećaje, poremećaj funkcije jetre i reproduktivnog sistema, poremećaje u ponašanju, poremećaje na nivou imunog i endokrinog sistema, kao i karcinogeni efekat.

Zbog potencijalne opasnosti koja proizlazi iz osobina POPs-a, u svetu se sve više vodi računa o sistemu kontrole i upravljanja toksičnim supstancama i otpadom. Donesene su i primenjuju se međunarodne konvencije, uredbe i protokoli, koji regulišu određene pojedinosti vezane neposredno ili posredno za POPs hemikalije. To su: *Stokholmska konvencija*; *Uredba 850/2004/EC o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama*; *Arhuska konvencija o dostupnosti informacijama*; *Protokol o Registru ispuštanja i prenosa zagađivača*; *Roterdamska konvencija o postupku davanja saglasnosti na osnovu prethodnog obaveštenja za određene opasne hemikalije i pesticide u međunarodnoj*



*trgovini; Bazelska konvencija o kontroli prekograničnog kretanja opasnog otpada i njegovom odlaganju.*

Na spisku POPs hemikalija se trenutno nalaze 24 jedinjenja: aldrin, dihlor-difenil-trihloretan (DDT), endrin, dieldrin, hlordan, mireks, toksafen, heptahlor, heksahlorbenzen, polihlorovani dibenzodioksini (PCDD), polihlorovani dibenzo furani (PCDF), polihlorovani bifenili (PCB), lindan ( $\gamma$ -HCH), hlordekon, pentahlorbenzen,  $\alpha$ -HCH,  $\beta$ -HCH, endosulfan, perfluorooktan sulfonati (PFOS), heksabrombifenil, polibromovani difeniletri (PBDE - tetrabromdifenil etar i pentabromdifenil etar; heksabromdifenil etar i heptabromdifenil etar) i heksabromociklododekan (HBCDD).

U Srbiji se ispitivanjima prisustva PBDE-a i ostalih POPs-a u zemljištu bavio manji broj istraživača. Zbog sve većeg broja supstanci koje predstavljaju potencijalnu opasnost za životnu sredinu kao i zbog obaveze koje proizlaze potpisivanjem *Stokholmske konvencije* predmet istraživanja ove doktorske disertacije su PBDE kongeneri sa posebnim akcentom na osam (od 209 mogućih) kongenera različitog stepena supstitucije bromom koji su indikatori prisustva ovih jedinjenja u životnoj sredini.

### 1.1. Cilj istraživanja

Globalni cilj ovog istraživanja je utvrđivanje prisustva PBDE-a u potencijalno kontaminiranom zemljištu u Vojvodini. Trenutno u Srbiji ne postoji ni jedna laboratorija koja se bavi analizom PBDE-a u zemljištu. Zbog toga drugi, ne manje bitan cilj istraživanja, jeste optimizacija metode određivanja PBDE-a u zemljištu pomoću hemometrijski razvijenog modela za optimizaciju uslova ekstrakcije i instrumentalne analize PBDE-a.

Realizacijom istraživanja očekuje se da će se utvrditi koje je najoptimalnije vreme trajanje ekstrakcije, najbolji odnos rastvarača koji se koriste za ekstrakciju, koji instrumentalni uslovi daju najbolji prinos ekstrakcije kao i da li će se potvrditi prisustvo PBDE-a u zemljištu na potencijalno kontaminiranim lokacijama.

Originalan naučni doprinos istraživanja ogleda se u definisanju optimalnih uslova ekstrakcije i optimizacije celokupne metode određivanja PBDE-a u zemljištu. Rezultati ovog istraživanja biće prvi prezentovani rezultati o prisustvu PBDE-a u zemljištu u

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika  
perzistentnih organskih supstanci“*

Vojvodini, kao i na celoj teritoriji Srbije, i predstavljaće osnovu za dalja istrživanja u tom pravcu.

## 2. PREGLED LITERATURE

### 2.1. Fizičko – hemijske karakteristike PBDE kongenera

PBDE su jedinjenja koja se koriste kao inhibitori gorenja (FR – flame retardants). To su hemikalije koje se najčešće koriste u elektronskoj opremi, tekstilu, nameštaju i u izolacionim materijalima da bi se smanjio stepen zapaljivosti tih materijala. Postoji nekoliko grupa FR u zavisnosti od njihovog hemijskog sastava: **bromovani, fosforni, azotni, hlorovani i neorganski.**

**Bromovani inhibitori gorenja (BFR)** sprečavaju nastanak požara kao i njegovo širenje. Ne menjaju osobine materijala pa zato nalaze primenu u različitim sektorima: u plastičnim predmetima, tekstilu, podnim oblogama, u upotrebi kompjutera, televizora, transportnih sredstava (automobila i vozova) i u građevinskim materijalima. Ali zbog toga što se hemijski ne vezuju za materijale, oni su mobilni u životnoj sredini (Dodder, et al., 2011, Dickhut, et al., 2012). Perzistentni su i imaju veliki bioakumulacioni potencijal zbog čega predstavljaju potencijalnu opasnost po životnu sredinu (Hu, et al., 2010). U ovoj grupi jedinjenja PBDE, hexabromocyclododecane (HBCD), tetrabromobisphenol A (TBBPA) i polibromovani bifenili (PBBs) predstavljaju najizraženiju opasnost po zdravlje ljudi i životnu sredinu (Wang, et al., 2015).

PBDE su industrijske hemikalije koje se koriste više od 40 godina. Teoretski postoji 209 PBDE kongenera (Tabela 1 u Prilogu). Pojavljuju se kao smeše različitih kongenera, svaki sa jedinstvenom molekularnom strukturom. PBDE kongeneri se mogu razlikovati po ukupnom broju i / ili pozicijom bromnih (Br) atoma ali najčešće komercijalno korišteni su penta-BDE, deca-BDE i octa-BDE. Mogu da se nađu u vazduhu, vodi i u zemljištu, a smatra se da je kućna prašina (Johnson, et al., 2015) najčešći put preko koga su ljudi izloženi uticaju PBDE-a. Na visokim temperaturama oslobađaju se bromovani radikali koji smanjuju brzinu sagorevanja i širenje požara (De Wit, 2002). PBDE imaju nizak napon pare, lipofilni su, sa vrednostima za  $\log(K_{ow})$  (oktanol/voda koeficijent) u granicama od 5,9–6,2 za tetra-BDE; 6,5–7,0 za penta-BDE; 8,4–8,9 za okta-BDE i 10 za deca-BDE (Watanabe and Tatsukawa, 1990). Oni su slabo isparljiva

organska jedinjenja sa Henrijevom konstantom (H) od  $10^{-4}$  atm·m<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup> ili manje (veći stepen bromizacije - manja H). Iako slabo isparljivi, pozicija broma u odnosu na etarsku vezu utiče na napon pare tako što prisustvo atoma broma u orto položaju povećava napon pare (Wong et al., 2001). PBDE su stabilni (perzistentni), imaju nisku rastvorljivost u vodi, visoki afinitet vezivanja za čestice i tendenciju da se akumuliraju u sedimentima. Koeficijent log(K<sub>oa</sub>) je particioni koeficijent oktanol/vazduh koji predstavlja odnos između koncentracije hemikalije u oktanolu i u vazduhu kada je sistem oktanol – vazduh u ravnoteži. Što je veća vrednost za log(K<sub>oa</sub>) (veća od 10,00) toliko je veća sklonost atmosferskih PBDE-a da se absorbuju na organskim komponentima zemljišta i vegetacije (Wania et al., 2002).

Kao što je ranije pomenuto PBDE se koriste kao inhibitori gorenja i to kao aditivi u polimernim smolama, plastici, lepkovima i premazima. Oni se fizički vezuju za materijale koje štite od gorenja pa se zbog toga i lako oslobađaju u životnu sredinu. U životnu sredinu najčešće dospevaju tokom procesa proizvodnje i upotrebe kao i u toku procesa servisiranja aparata koji sadrže PBDE, njihovom neispravnom reciklažom i odlaganjem na deponijama ali i u drugim proizvodima na kraju njihovog upotrebnog veka (podloge, plastika), pa je izvor PBDE-a i stari, odbačeni nameštaj koji se pod uticajem atmosferskih uslova (sunce, vetar, kiša, ekstremne temperature) raspada u sitne čestice koje postaju deo zemljišta, vazduha i podzemnih voda. Sagorevanje komunalnog otpada je isto tako još jedan potencijalni izvor PBDE-a. Kada se jednom oslobode oni se mogu naći u vazduhu, podzemnim vodama i u zemljištu.

PBDE kongeneri od primarnog značaja (EFSA Journal, 2011), odnosno kongeneri koji su najčešće prisutni u životnoj sredini su: 2,4,4'-tribromodiphenyl ether (BDE 28), 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE 47), 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE 99), 2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether (BDE 100), 2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether (BDE 153), 2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphenyl ether (BDE 154), 2,2',3,4,4',5,6-heptabromodiphenyl ether (BDE 183) i decabromodiphenyl ether (BDE 209). Njihova osnovna fizička svojstva su prikazana u Tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Fizička svojstva BDE kongenera (*MW*- molarna masa, *Kow* – koeficijent oktanol/voda, *Sw* – rastvorljivost u vodi, *Vp*- napon pare)

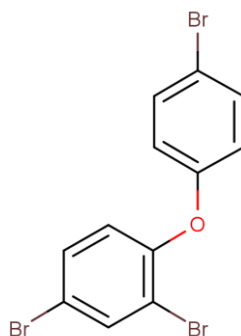
Svojstva	<i>MW</i> (g·mol <sup>-1</sup> )	log( <i>Kow</i> )*	<i>Sw</i> * (mg·l <sup>-1</sup> )	<i>Vp</i> (Pa, 25 °C)**
BDE 28	406,9	5,9	0,07	9,07·10 <sup>-4</sup>
BDE 47	485,8	6,81	0,001-0,002	5,52·10 <sup>-5</sup>
BDE 99	564,7	7,32	0,009	3,85·10 <sup>-6</sup>
BDE 100	564,7	7,24	0,04	5,50·10 <sup>-6</sup>
BDE 153	643,6	7,9	0,001	5,80·10 <sup>-6</sup>
BDE 154	643,6	7,82	0,001	2,64·10 <sup>-7</sup>
BDE 183	722,5	8,27	0,002	4,68·10 <sup>-7</sup>
BDE 209	959,17	6,27	<0,001	9,28·10 <sup>-9</sup>

\* Izvor:ATSDR 2004

\*\*Izvor: Tittlemier et al. (2002)

#### 2, 4, 4' tribromodiphenyl ether - BDE 28

BDE 28 (Slika 2.1) je niži bromovani difenil eter koji se često nalazi u većim količinama u životnoj sredini (Tian et al., 2011 i Chen et al., 2012). Njegova fizička svojstva su prikazana u Tabeli 2.1.



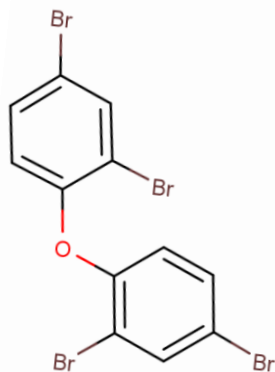
Slika 2.1. Strukturna formula BDE 28 kongenera

Kongener je prisutan u malim količinama u tehničkoj smeši penta-BDE-mix (Bromkal DE-70). Uprkos niskoj koncentraciji u komercijalnoj smeši, BDE 28 je široko

rasprostranjen u životnoj sredini, detektovan je u zebrastim školjkama (*Dreissena polymorpha*), ribama i ljudima (Knoth et al., 2007; Covaci et al., 2008 i Binelli et al., 2008). Poluvek raspada kongenera u vazduhu (ispitivan hidrosil radikalnom reakcijom) iznosi 7,6 dana (Nyholm, 2009). Najveći deo oslobođenih BDE kongenera u životnoj sredini na kraju završi u zemljištu. Zbog toga je analiziran i poluvek raspada BDE 28 u zemljištu odnosno mikrobiološka degradacija u aerobnim i anaerobnim uslovima (EFSA, 2011). Dobijeni rezultati ukazuju da je degradacija BDE 28 u zemljištu jako spora tako da poluživot u aerobnim uslovima iznosi 260 dana, a u aneorobnim i više od 3400 dana.

#### *2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether - BDE 47*

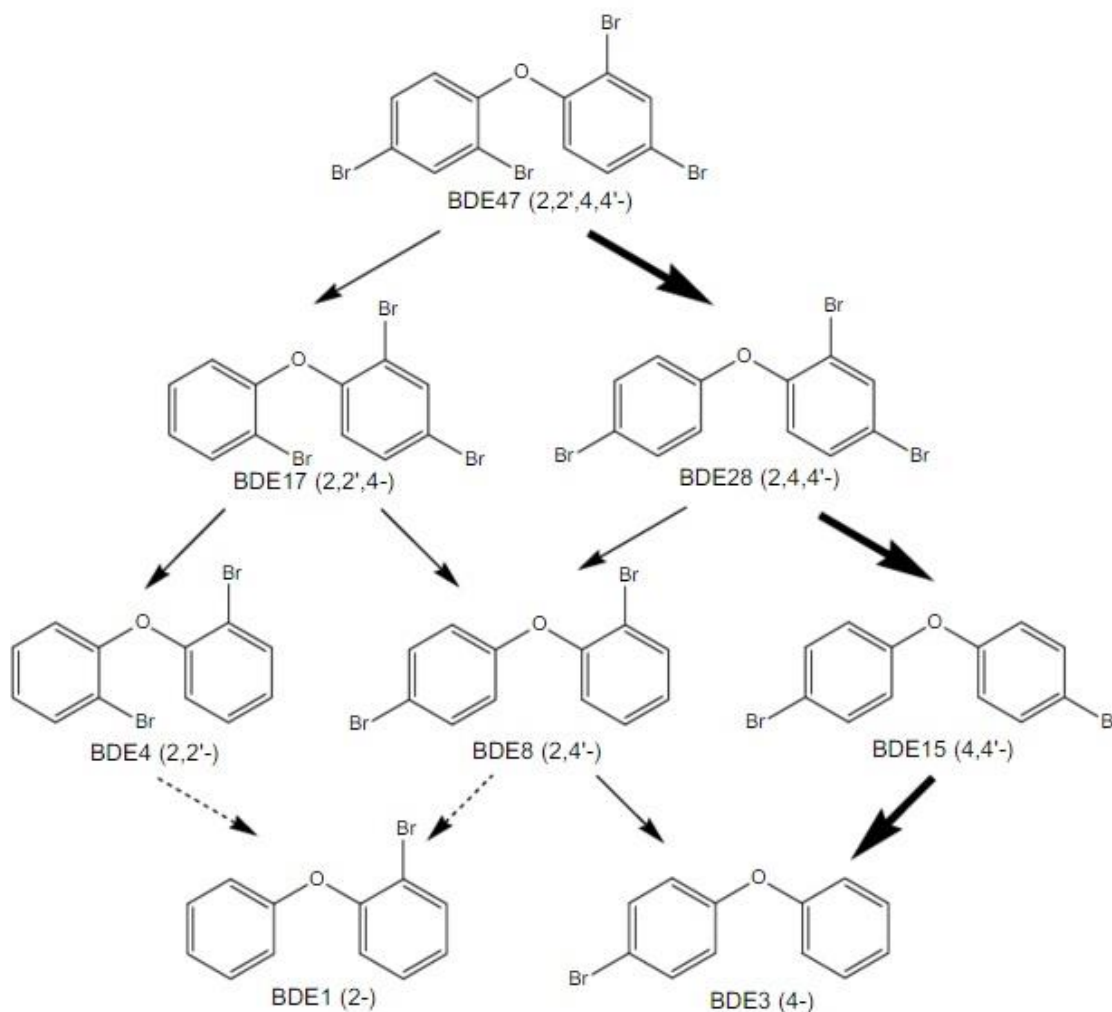
BDE 47 je jedan od mogućih 42 tetra-BDE kongenera koji sadrži dva Br atoma u orto i dva Br atoma u para položaju (Slika 2.2). Sastavni deo je komercijalne tehničke smeše penta-BDE sa udelom od 38–42 %. Njegova fizička svojstva su prikazana u Tabeli 2.1.



Slika 2.2. Strukturna formula BDE 47 kongenera

Visoka vrednost *Kow* koeficijenta sugeriše veliki potencijal za akumulaciju u masnim tkivima. Ne postoje direktna istraživanja apsorpcije BDE 47 kod ljudi. Objavljeni rezultati su nastali na osnovu izmerenih koncentracija u ljudskim tkivima posle antropogene izloženosti. Dokazano je prisustvo BDE 47 u masnom tkivu (uklonjenom posle liposukcije) gde je taj kongener bio dominantan. Odmah posle njega slede BDE 99 i BDE 100 (Restrepo et al., 2005). Koncentracija BDE 47 je bila nezavisna od pola i starosti ispitanika. U masnom tkivu jetre (Guvenius, et al, 2001) koncentracije BDE 47

(3,0 ng·g<sup>-1</sup>) su predstavljale 30-50 % od ukupnog sadržaja PBDE kongenera u organizmu. Akutna izloženost visoko lipofilnim supstancama koje imaju dugi poluvek raspada dovodi do negativnih posledica na organizam. Poluvek raspada BDE 47 u životnoj sredini je dug, tako u vazduhu iznosi 11 dana u površinskim vodama 150 dana, u sedimentu 600 dana, a u zemljištu 150 dana (Wania et al., 2003), što ukazuje na potencijal za široko rasprostiranje u životnoj sredini. Pod uticajem svetlosti BDE 47 se raspada pri čemu se dobijaju produkti prikazani na Slici 2.3.

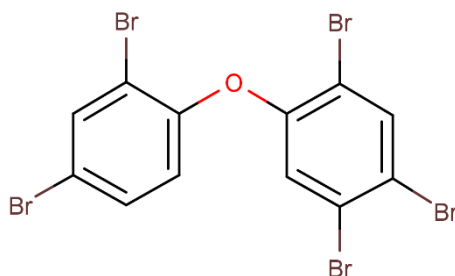


Slika 2.3. Produkti fotodegradacije BDE 47 kongenera

#### 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether - BDE 99

BDE 99 (Slika 2.4) je glavna komponenta komercijalne smeše penta-BDE sa procentualnim udelom od 45-49 %. Fizička svojstva su prikazana u Tabeli 2.1.

BDE 99 odnosno smeša penta-BDE se koristi u električnoj i elektronskoj opremi, transportu, građevinskim materijalima, nameštaju, tekstilu i u ambalaži.

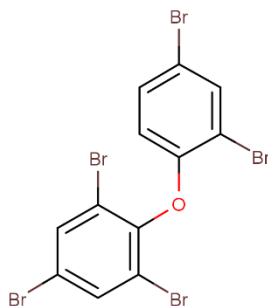


Slika 2.4. Strukturna formula BDE 99 kongenera

BDE 99 nije lako biorazgradiva supstanca i ne pokazuje potencijal za biotransformaciju u in vitro testovima (de Boer et al., 1998). Sa druge strane u in vivo testovima je identifikovana biotransformacija BDE 99 u hidroksilne derivate (Meerts et al., 1998). U životnu sredinu dospeva iz proizvodnih pogona kao i iz predmeta koji ga sadrže. Jednom oslobođen u životnoj sredini ostaje dugo i najveći deo završava na zemljištu odakle veoma mali deo isparava, a deo prelazi u podzemne vode. BDE 99 je perzistentna supstanca sa poluvekom raspada od 20 dana u vazduhu, 150 dana u površinskim vodama, 600 dana u sedimentu i 150 dana u zemljištu.

#### *2,2',4,4',6-pentabromodiphenyl ether - BDE 100*

BDE 100 je jedan od ukupno 46 penta-BDE kongenera. Sadrži tri Br atoma u orto položaju i dva u para položaju (Slika 2.5)



Slika 2.5. Strukturna formula BDE 100 kongenera

Fizička svojstva BDE 100 kongenera su prikazana u Tabeli 2.1.

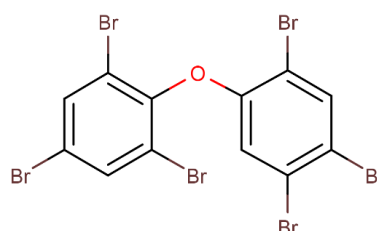
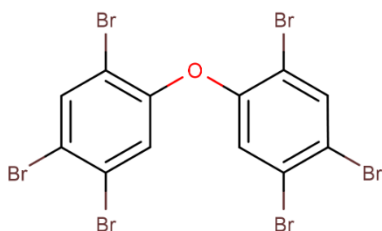


Visoka vrednost Kow i mala vodorastvorljivost ukazuju na tendenciju ka deponovanju BDE 100 kongenera u masnim tkivima. Kao rezultat analize ljudskih tkiva detektovano je prisustvo u masnom tkivu, tkivu jetre kao i u mleku (Tian et al., 2011; Chen et al., 2012 i Dodder et al., 2011).

Kao i ostali PBDE kongeneri BDE 100 je izuzetno perzistentan sa poluvekom raspada od 20 dana u vazduhu, 150 dana u površinskoj vodi, 600 dana u sedimentu i 150 dana u zemljištu.

*2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphenyl ether - BDE 153 i hexabromodiphenyl ether - BDE 154*

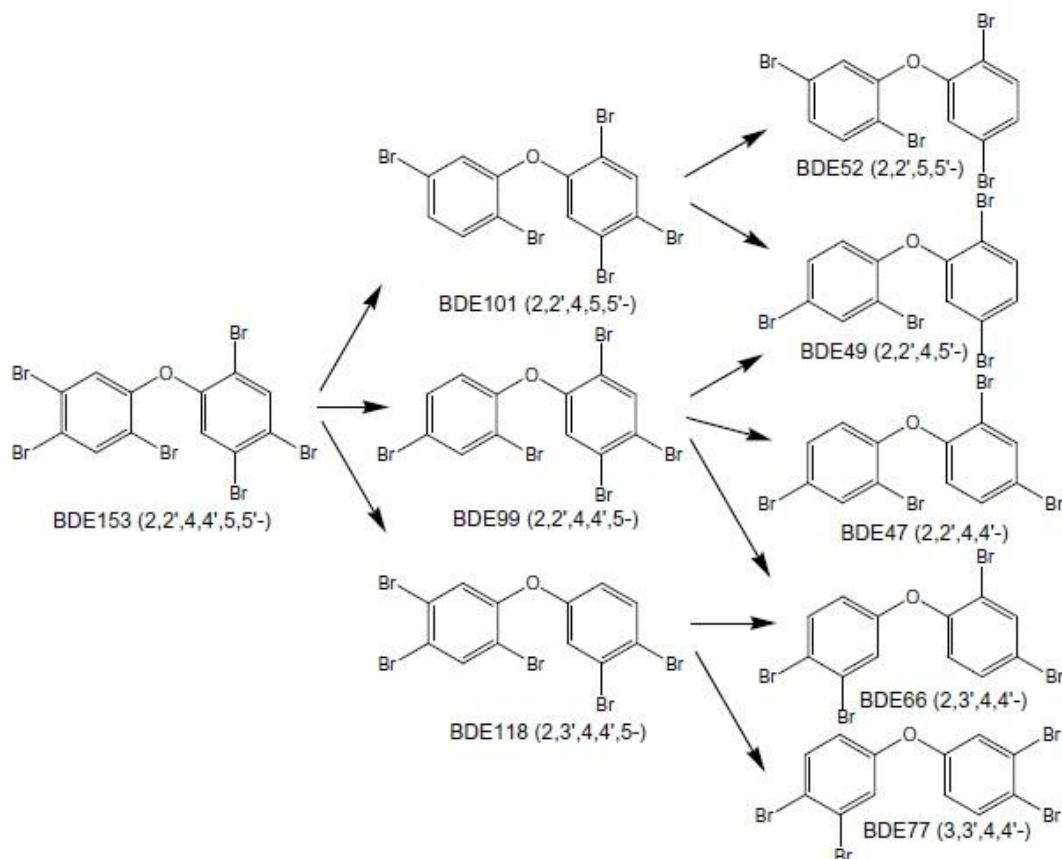
BDE 153 i BDE 154 (Slika 2.6 i Slika 2.7) su sastavni deo komercijalnih smeša penta- i okta-BDE. BDE 153 ima veći udeo i zastupljeniji je u životnoj sredini u odnosu na BDE 154. Fizičke osobine su prikazane u Tabeli 2.1.



Slika 2.6. Struktura BDE 153 kongenera Slika 2.7. Struktura BDE 154 kongenera

Pod uticajem svetlosti dolazi do fotodegradacije BDE 153 kongenera pri čemu se dobijaju niži kongeneri prikazani na Slici 2.8. Degradacija BDE 153 je ispitivana i u prisustvu gljive *Trametes versicolor* u aerobnim uslovima (Vilaplana, et al, 2015). U radu je prikazana sposobnost gljive da razgradi tri BDE kongenera (BDE 153, BDE 209 i BDE 183) pri čemu je dobijena efikasnost uklanjanja od  $87\pm 6$ ,  $85\pm 13$  i  $67\pm 7$  %, kao i minimalna degradacija od  $73\pm 5$ ,  $38\pm 13$  i  $28\pm 7$  % za deka-, penta- i okta-BDE respektivno.

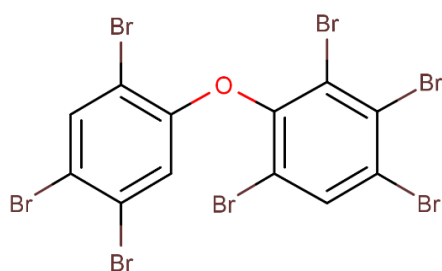
Poluvek raspada u životnoj sredini za BDE 153 je: 46,25 dana u vazduhu, 150 dana u površinskoj vodi, 600 dana u sedimentu i 150 dana u zemljištu.



Slika 2.8. Produkti fotodegradacije BDE 153 kongenera (pruzeto od Fang, et al, 2008)

### 2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphenyl ether - BDE 183

BDE 183 je bromovani difenil eter koji u svojoj strukturi sadrži po 2 orto, meta i para Br atoma (Slika 2.9). Fizičke osobine su prikazane u Tabeli br.2.1.



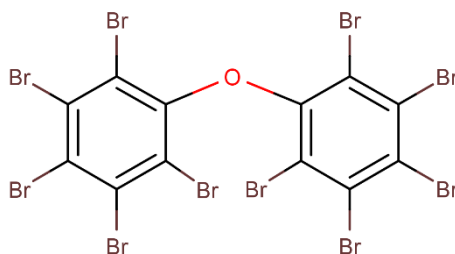
Slika 2.9. Strukturna formula BDE 183 kongenera

BDE 183 je jedan od glavnih kongenera komercijalne smeše Bromkal 79-8DE (Great Lakes Chemical Corp) sa udelom od 13–42 %. Široko je rasprostranjen u životnoj

sredini i detektovan je u ljudima, sedimentu, ribama i pticama (Chen et al., 2007 i Knoth et al., 2007). Dugo ostaje u životnoj sredini i ima poluvek raspada od 64 dana u vazduhu, 150 dana u površinskoj vodi, 600 dana u sedimentu i 150 dana u zemljištu.

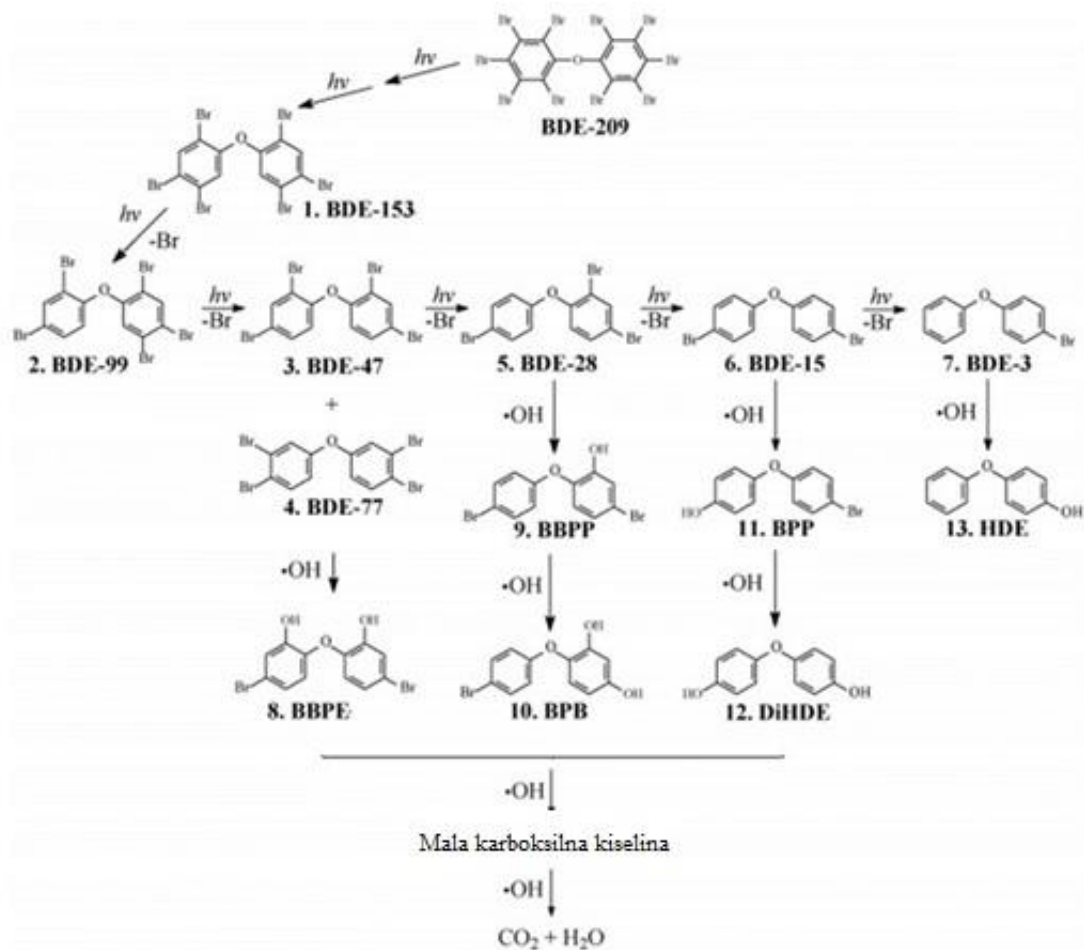
#### *Decabromodiphenyl ether - BDE 209*

BDE 209 (Slika 2.10) je jedini „potpuno bromovani“ difenil eter koji se koristi/o kao usporivač gorenja u kućinstima za kompjutere i televizore, kao i u tapaciranom nameštaju. 97 % komercijalne smeše deca-BDE je sam BDE 209 kongener, a ostatak je nona- i okta-BDE. Fizičke osobine BDE 209 kongenera su prikazane u Tabeli 2.1.



Slika 2.10. Strukturna formula BDE 209 kongenera

Degradacija prisutnog BDE 209 u zemljištu i sedimentu je istraživana od strane naučnika (Ahn et al., 2006). Rezultati pokazuju da BDE 209 degradira pod uticajem sunčeve svetlosti i toplote na niže PBDE kongenere, uključujući one koje se nalaze u komercijalne okta- i penta-BDE smeše. Među produktima degradacije u najvećoj meri su prisutni BDE 47, 49, 99, i 100 (najtoksičnije forme). Debrominacija koja nastaje fotolizom BDE 209 kongenera je važan proces zbog sve većeg prisustva tri, tetra i penta kongenera u životnoj sredini. Dobijeni produkti – niži BDE kongeneri su toksičniji i perzistentniji nego što je sam BDE 209 (Stapleton et al., 2005). Grupa naučnika (An et al., 2008) je radila na procesu fotokatalitičke degradacije BDE 209 pomoću TiO<sub>2</sub>. Šema predloženog mehanizma fotokatalitičke degradacije je prikazana na Slici 2.11.

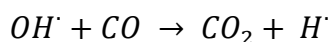
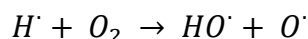
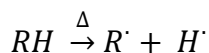


Slika 2.11. Šema mehanizma fotokatalitičke degradacije BDE 209 kongenera

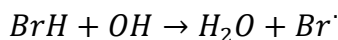
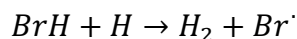
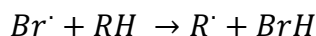
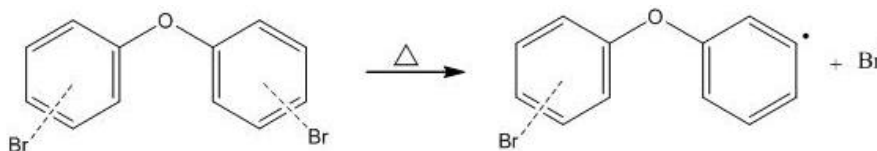
Druga grupa naučnika iz Švedske (Soderstom et al., 2004) je ispitivala debrominaciju BDE 209 prisutan u pesku, sedimentu i zemljištu, pod uticajem sunčeve svetlosti. Pronašli su da se BDE 209 raspada na niže kongenere od nona- do tetra-BDE u svim matriksima. Ispitivana i potvrđena (He et al., 2006) je i mikrobiološka degradacija BDE 209 na niže kongenere pod uticajem anaerobnih bakterija. Produkti degradacije su toksičniji kongeneri koji imaju veći bioakumulacioni potencijal. Praćena je i degradacija BDE 209 u tkivima ribe i dokazano je da je 22 % dodate količine BDE 209 konvertovano u druge, niže kongenere (Stapleton et al., 2006). Biodegradacija BDE 209 kongenera u prisustvu *Pseudomonas aeruginosa* bakterije je dala dobre rezultate od 92,77 % degradirane količine BDE 209 kongenera posle 5 časova (Liu et al., 2015). Njegov poluvek raspada u životnoj sredini je 317,5 dana u vazduhu, 150 dana u površinskim vodama, 600 dana u sedimentu i 150 dana u zemljištu.

## 2.2. Mehanizam delovanja PBDE-a

Vatra nastaje kao rezultat hemijske reakcije između kiseonika i goriva u gasnoj fazi. Mehanizmi putem kojih usporivači plamena deluju su složeni, i specifični u zavisnosti od materijala koji štite. Međutim, jedan mehanizam kojim se ometa razvoj vatre je njihova sposobnost da oslobode aktivne atome broma (tzv slobodni radikali) u gasnoj fazi. Atomi broma efektivno neutrališu hemijske reakcije koje se dešavaju u plamenu. Reaguju sa ugljovodonicima pri čemu se dobija bromovodonik koji dalje vezuje H i OH radikale i smanjujući toplotu i usporavaju ili čak sprečavaju proces gorenja. (Šema 1 i 2).



Šema 1. Šema oksidacije ugljovodonika



Šema 2. Šema reakcije bromovodonika sa H i OH radikalom

## 2.3. Proizvodnja i upotreba PBDE-a

Proizvodnja komercijalne smeše penta-BDE bila je najobimnija u Izraelu, Japanu, Sjedinjenim Američkim Državama (SAD), Evropskoj Uniji (EU) i u Kini (UNEP, 2006a, 2010b). Proizvodnja je u EU prestala 1997. Pretpostavlja se da su se od kasnih 1990-tih PBDE uglavnom proizvodili u SAD, a proizvodnja u Americi je prestala 2004. godine.

Proizvodnja komercijalne smeše octa-BDE bila je najobimnija u Holandiji, Francuskoj, SAD, Japanu, Velikoj Britaniji i Izraelu. Proizvodnja je u EU, SAD i tihookeanskom regionu prestala 2004. god, a nema podataka koji ukazuju da je bilo proizvodnje u zemljama u razvoju (Annex 3; BSEF 2007). Kompilacija podataka o proizvodnji pripremljena za POPs Reviewing Committee (POPRC) pretpostavlja da se ukupna proizvodnja svih PBDE-a u periodu od 1970. do 2005. kreće u opsegu između 1,3 do 1,5 miliona tona (UNEP, 2010a). Ukupne količine komercijalnih smeša penta-BDE i octa-BDE korištenih širom sveta je procenjena na oko 100 000 tona. Proizvodnja komercijalne smeše deca-BDE koja se ne nalazi na listi *Stoholmske konvencije* je procenjena na oko 1,1 miliona tona do 2005. god. Za razliku od proizvodnje penta-BDE i octa-BDE komercijalnih smeša koja je zabranjena 2004. godine, proizvodnja deca-BDE je nastavljena.

Tetrabromo difenil eter i pentabromo difenil eter su najvažniji sastojci komercijalne smeše penta-BDE. Komercijalna smeša penta-BDE je visoko perzistentna u životnoj sredini, bioakumulativna i ima visoki potencijal za transport na udaljene destinacije. Ove hemikalije su detektovane u ljudskim tkivima skoro svih regiona sveta, čak iako su neki veoma udaljeni od mesta proizvodnje. Postoje jasni dokazi i o njihovim toksičnim efektima na divljim životinjama, uključujući i sisare (Darnerud, 2003).

Smatra se da je između 90 i 95% upotreba komercijalne smeše penta-BDE bilo u proizvodnji poliuretanskih pena (PUR). Ove pene su uglavnom korištene u automobilskoj industriji i za tapaciranje. Izuzetno mala primena, od oko 5% i manje, otpada na ostale načine korištenja uključujući proizvodnju tekstila, štampanih električnih ploča, izolacionih pena, kablova, lakova, ulja itd. (SFT, 2009; UNEP, 2010b; UNEP, 2007) (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Ranija upotreba komercijalne smeše penta-PBDE u polimerima/smolama, primena i artikli (Izvor: UNEP, 2009)

Materijal/polimer/smola	Primena	Artikal/Proizvod
Poliuretan (PUR)	Materijali za punjenje, pakovanje, postavljanje, izgradnju	Nameštaj, transport, izolacione pene, pakovanja, materijali za punjenje, rigidne PUR pene za građevinu
Tekstil	Premazi	Premazi i impregniranje tepiha, automobilskih sedišta, nameštaja u domaćinstvima i javnim službama, avionima, podzemnoj železnici
Epoksi smole	Štampane ploče, zaštitni premazi	Računari, elektronski delovi
Guma	Transport	Pokretne trake, cevi za izolaciju
Polivinil hlorid (PVC)	Kablovi	Žice, kablovi, patosnice
Nezasićeni (thermoset) poliestri (UPE)	Štampane ploče, premazi	Električna oprema, premazi za obradu grinja, primena u vojne svrhe, ploče
Boje/lakovi	Premazi	Pomorski i industrijski lakovi za zaštitu kontejnera
Hidraulična ulja	Ulja za bušenje, hidraulične tečnosti	Rudnici uglja i iskopavanja blizu obale

Heksabromo difenil etar i heptabromo difenil etar su najznačajniji sastojci komercijalne smeše okta-BDE. Ova smeša je na listi Aneksa A *Stokholmske konvencije* sa specifičnim izuzećima od primene u recikliranim proizvodima.

Komercijalna smeša okta-BDE je visoko perzistentna, ima visoki potencijal bioakumulacije i biomagnifikacije kroz lanac ishrane, kao i mogućnost za transport na velike udaljenosti. Degradacija nastaje debromovanjem viših kongenera pri čemu nastaju drugi, niži, i verovatno toksičniji kongeneri. Viši kongeneri se stoga smatraju prekursorima za nastanak tetra-BDE, penta-BDE, hekso-BDE ili hepta-BDE.

Najznačajnija bivša upotreba komercijalne smeše okta-BDE je u polimerima tipa akrilnitril-butadien-stiren (ABS), koji čine 95% od količine okta-BDE korištene u Evropskoj Uniji (EU). ABS je uglavnom bio korišten za izradu kućišta i omotače električne i elektronske opreme (EEE), naročito kod onih aparata koji imaju katodnu cev (CRT) i za kancelarijsku opremu kao što su fotokopir mašine ili štampači. Ostali, minorno zastupljeni načini upotrebe bili su upotreba polistirena (HIPS), polibutilen tereftalata (PBT) i poliamidnih polimera. Iako su se u najvećoj meri ovi polimeri koristili za elektroniku, postojala je i upotreba u transportnom sektoru. Ostale upotrebe su identifikovane u proizvodnji najlona, polietilena niske gustine, polikarbonata, fenolformaldehidnih smola, nezasićenih poliestara i premaza (UNEP, 2010a, 2010b).

Tabela 2.3. Ranija upotreba komercijalne smeše okta-BDE u polimerima/materijalima, primena i proizvodi (Izvor: ESWI, 2011)

Materijal/polimer	Primena	Artikal
Akrilnitril-butadien-stiren (ABS)	Omotač za polimere /delovi električne i elektronske opreme	Kućišta za računare i TV (CRTs); kancelarijska oprema; (druga elektronska oprema)
Polistiren (HIPS)	Omotač za polimere / delovi električne i elektronske opreme  Slojevi otporni na hladnoću	Kućišta za računare i TV (CRTs); kancelarijska oprema  Frižideri



Polietilem-tereftalat (PBT)	Omotač za polimere  Transportni sektor  Domaćinstvo	Elektronski uređaji  Konektori u prevoznim sredstvima  Pegle
Poliamidni polimeri	Tekstil  Građevina	Nameštaj  Cevi i plastične folije

Evropa i Japan su prestale sa korištenjem komercijalne smeše okta-BDE 1990. godine. Proizvodnja komercijalne smeše okta-BDE u SAD-u je prestala 2004. godine. Najveći sadržaj okta-BDE je pronađen u polimerima (naročito ABS i HIPS) koji su korišteni za proizvodnju električne i elektronske opreme (EEE) ili se nalaze u otpadu od električne i elektronske opreme (WEEE). Upotreba okta-BDE u polimerima u transportnom sektoru je bila ograničena.

#### 2.4. Prisustvo PBDE-a u životnoj sredini

**U vazduhu** zatvorenih prostorija PBDE-i dospevaju zbog njihovog prisustva u nameštaju i u kućnim aparatima (televizorima, kompjuterima, štampačima...) i njihovog isparavanja u toku upotrebe tih aparata. PBDE-i koji bivaju oslobođeni u vazduh absorbuju se na česticama prašine i tako ostaju duže u životnoj i radnoj sredini. U prašinu mogu da dospeju i prilikom upotrebe plastičnih predmeta kao i nameštaja koji ih sadrži. Iz zatvorenih prostorija veoma lako dospevaju u spoljašnji vazduh preko prozora, vrata ili izbacivanjem usisane kućne prašine. Koncentracija PBDE-a u vazduhu može da varira u zavisnosti od starosti zgrade ili kuće, aparata i predmeta koji se koriste, kao i od stepena čistog vazduha koji cirkuliše kroz te zatvorene prostorije. Postoje mnogobrojna istraživanja koja su rađena u Evropi i u svetu o prisustvu PBDE-a u životnoj sredini. Pronađeni su bromovani inhibitori gorenja (BFR) u prašini iz stambenih, školskih i radnih objekata (Mizouchi et al., 2015; Marklund et al., 2003) i pronađeno je da koncentracija je BFR-a mnogo veća u poslovnim i javnim zgradama nego u stambenim zgradama, kao i to da je koncentracija FR-a u prašini iz školskih prostorija veća nego u kućnoj prašini

(Herman et al., 2009) su istraživali izloženost ljudske populacije PBDE-ima koji se nalaze u vazduhu u zatvorenim prostorijama, u kućnoj prašini, hrani i istovremeno su pratili koncentraciju PBDE-a u krvi stanovnika tih prostorija. Analizirane su bile koncentracije 9 PBDE kongenera i dokazali su da BDE 28, BDE 47 i BDE 209 imaju najveći udeo u ukupnoj količini prisutnih PBDE kongenera. Izmerena koncentracija ukupnih BDE kongenera u vazduhu je bila od 8,2 do 477  $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$  a u krvi ispitanika koncentracija BDE kongenera je bila u opsegu od 0,75 do 2,37  $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ .

Uzorak iz vazduha može biti uzorkovan pomoću aktivnih ili pasivnih uzorkovača. Pasivno uzorkovanje vazduha uključuje prikupljanje čestica sa jonizatora koristeći aluminijumski kolektor ili uređaje sa semipermeabilnim membranama. U studiji Departmana za toksikologiju životne sredine iz Kalifornije (Charles et al., 2005) je opisana metodologija uzorkovanja vazduha pored potencijalno zagađenih područja PBDE-ovima (informatička laboratorija, postrojenje za reciklažu elektronskog otpada i postrojenje za reciklažu automobilske otpada). Spoljašni vazduh je uzorkovan pomoću uzorkivača vazduha velike zapremine (High-Volume air samplers) (Slika 2.12) sa protokom od 30  $\text{m}^3\text{h}^{-1}$  i filterom od poliuretanske pene (PUR). Za aktivno uzorkovanje vazduha koriste se pumpe koje omogućavaju protok vazduha kroz kvarcni mikrofiber filter u kombinaciji sa PUF (Shoeib et al., 2004) ili XAD (styrene divinylbenzene) (Slika 2.13).



Slika 2.12. Pasivni uzorkivač vazduha Slika 2.13. Aktivni uzorkivač vazduha

Kada PBDE-i dospeju u **površinske vode** zbog njihove slabo izražene rastvorljivosti, deo se absorbuje u sedimentu, a drugi deo se bioakumulira u vodenim organizmima. Oni imaju biomagnifikantnu sposobnost što znači da se akumuliraju u

živim organizmima u toku lanca ishrane. Utvrđeno je njihovo prisustvo u pijaćoj vodi u Kini u koncentracijama od  $85,1 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  do  $325 \text{ ng}\cdot\text{l}^{-1}$  (Ahn et al., 2006) kao i u površinskim vodama u Nemačkoj (Stapleton, 2005), Austriji (Taicheng et al., 2008), Italiji (Soderstrom et al., 2004), Španiji (He et al., 2006), Kini (Stapleton et al., 2006) i t.d.

**Zemljište** je glavni medijum gde se PBDE-i nalaze i duže zadržavaju. Tu dospevaju putem atmosferskih padavina, deponija i preko kanalizacione vode koja sadrži otpadne vode iz različitih izvora (domaćinstava, kancelarije, industrijske pogone...) koji otpadnu vodu tretiraju na različite načine ili je uopšte ne tretiraju. U zavisnosti od tipa zemljišta, blizine gradske ili poljoprivredne zone i tipa deponije zavisi i koncentracija PBDE-a u zemljištu. Liu i njegovi saradnici (Liu et al., 2015) su detektovali prisustvo 19 PBDE-a (od mono do deca-BDE) u zemljištu uzeto iz okoline E-deponija (deponije za elektronski otpad) sa najvećom koncentracijom od  $789 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ . Slične rezultate ( $0,26$  do  $824 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ ), su dobili i Dongli Wang i njegovi saradnici (Wang et al., 2011) koji su uzorkovali zemljište u blizini deponija gde se sagoreva plastika, gde se odlažu toneri (kertridži) za štampače i u sedimentu reke koja prolazi kroz Guiyu – grad u Kini koji je poznat kao najveća e-deponija u svetu.

#### 2.4.1. Putevi razgradnje PBDE-a u životnoj sredini

Kada se jednom PBDE-i nađu u životnoj sredini, dalje mogu biti transformisani pod uticajem biotskih i abiotskih procesa. Najvažniji procesi koji se tu odvijaju su: biotransformacija, fotoliza i biodegradacija. Biodegradacijom se PBDE-i razlažu na niža jedinjenja (jedinjenja koja imaju manji broj Br atoma) pomoću mikroorganizama. U živim organizmima odvija se proces biotransformacije pri čemu u prisustvu enzima dolazi do promene hemijske strukture PBDE-a putem metaboličkih procesa. Hidroksi i metoksi metaboliti koji se pri tome dobijaju su češće toksičniji od osnovnih jedinjenja od kojih su nastali. PBDE-i se razlažu i pod uticajem sunčane svetlosti i taj proces se zove fotoliza (Vesely et al., 2015). Fotolitički poluvek raspadanja pod uticajem UV i sunčane svetlosti za deca-BDE u sedimentu iznosi od 53 do 81 časova. Svi ovi procesi u kojima se PBDE-i koji imaju veliki broj Br atoma razlažu u PBDE sa manjim brojem Br atoma (tetra-, penta- i heksa- kongeneri) jednim imenom mogu se nazvati „debrominacijom“. Litz (Litz et al., 2002) je u laboratorijskim uslovima ispitivao aerobnu i anaerobnu degradaciju PBDE-a i pokazao je da je posle 3 nedelje 50% supstance eliminisano, a posle 8 nedelja

da su 25% PBDE-a ostali u uzorku. Nisu bile uočene razlike između aerobne i anaerobne degradacije.

#### 2.4.1. Prisustvo PBDE-a u životnoj sredini u Srbiji

Proučavanjem dostupne literature u Srbiji se ispitivanjima prisustva PBDE-a i ostalih POPs-a (Pucarević et al., 2004, 2007, 2008; Stojić et al., 2013, 2016; Štrbac et al., 2015 i Škrbić et al., 2007) u zemljištu bavio manji broj istraživača, a trenutno ne postoje objavljeni rezultati naučnih istraživanja o koncentracijama PBDE-a u zemljištu. Jedini dostupni rezultati o PBDE-ovima u životnoj sredini u Srbiji su rezultati dobijeni prilikom ažuriranja NIP-a za sprovođenje *Stokholmske konvencije* o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama pri izradi inventara o PBDE-ovima. Tim koji je radio na PBDE inventaru identifikovao je dva sektora u kojima su se PBDE koristili i još se mogu naći u R. Srbiji. To su: 1) sektor električne i elektronske opreme (EEE) i odgovarajućeg otpada (WEEE) i 2) transportni sektor i odgovarajući otpad. U periodu od 2009 – 2013. proizvodnja EEE nije bila zabeležana, samo uvoz, pa su zbog toga bili korišteni podaci dobijeni od Ministarstva finansija i Uprave carina. Da bi se odredila količina prisutnih PBDE-a u transportnom sektoru (PUR pena u automobilska sedištima, naslonima za glavu, plafonima automobila, sistemima za upravljanje akustikom u automobilu i u tekstu sedišta) bili su korišteni podaci Ministarstva unutrašnjih poslova o broju registrovanih vozila. Zbog ograničenog pristupa u podacima o WEEE, o proizvodnji, odnosno sklapanje automobila u Srbiji i o broju otpadnih automobila, dobijeni rezultati nisu dali realnu sliku o količini PBDE-ova u životnoj sredini u Srbiji. Finalni rezultati NIP-a o PBDE-ovima su prezentovani na osnovu reprezentativnog uzorka i na bazi poređenja sa drugim državama, državama u razvoju, korištenjem smernica za nove industrijske hemikalije i na bazi pretpostavki nacionalnog tima (angažovan u ažuriranju NIP-a). Laboratorijska istraživanja i direktne analize zemljišta, vode, sedimenta i vazduha nisu rađeni.

#### 2.5. Uticaj PBDE-a na ljude

Zbog lipofilnosti, PBDE-i imaju sposobnost bioakumulacije pa mogu da se nađu u ljudskim i životinjskim tkivima u merljivim koncentracijama. Prisustvo PBDE-a u tkivima živih bića dovodi se u vezu sa efektima po njihovo zdravlje. Iako nivo

pojedinačnog jedinjenja ne mora da dovede do pojave štetnog efekta, zbirni efekat ovih jedinjenja može da bude od toksikološkog značaja (Ćurčić et al., 2010). Ne postoji nijedna direktiva koja precizno definiše maksimalno dozvoljene količine PBDE-ova u hrani ili u proizvodima za svakodnevnu upotrebu. U RoHS Direktivi (directive 2011/65/EU) koja se odnosi na električne i elektronske uređaje definisana je dozvoljena maksimalna koncentracija opasnih supstanci (među kojima su i PBDE-i) od 0,1% po težini u homogenim sistemima.

Posmatrajući uticaj PBDE-a na ljude oni se mogu prvenstveno svrstati u grupu endokrinih disruptora.

**Endokrini disruptori (ED)** su jedinjenja koja mogu negativno da utiču na funkciju endokrinog sistema kod ljudi i životinja. Prema mehanizma delovanja pretpostavlja se da ED mogu narušiti normalno funkcionisanje endokrinog sistema na nekoliko načina:

- takmiče se sa prirodnim estrogenim hormonima da bi se vezali za estrogene receptor (ER);
- utiču na sintezu prirodnih estrogena kroz interakciju sa enzimom;
- ometaju transport prirodnih estrogena, koji se odvija pomoću proteine plazme;
- menjaju mehanizam delovanja prirodnih estrogena putem interakcije sa enzimima;
- uključeni su u regulaciju različitih neuronskih centara i slično.

**Tirotoksičnost.** Glavni mehanizam dejstva PBDE-a je vezivanje za receptora aromatičnih ugljovodonika (AhR) i njegovu aktivaciju ili deaktivaciju (Wahla et al., 2010) što direktno utiče na indukciju aktivnosti enzima P450. Strukturna sličnost između PBDE-a i tiroksina (T4), koji je prohormon glavnog tiroidnog hormona trijodotironina (T3), objašnjava i afinitet ovih jedinjenja prema tiroidnim receptorima. U istraživanjima koja su rađena na glodarima primećeno je da PBDE-i smanjuju nivo tiroidnih hormona (TH) i indukuju aktivnost enzima jetre kao što su: uridine diphosphate-glucuronosyl transferase, ethoxyresorufin-o-deethylase i pentoxyresorufin-o-deethylase (Zhou et al.,

2001). Perinatalna izloženost majke pacova različitim mešavinama kongenera PBDE-a smanjuje TH pre i postnatalno i kod majke i kod fetusa (Szabo et al., 2009).

**Estrogenost.** PBDE deluju i kao estrogeni disruptori. Najveća estrogena aktivnost je primećena kod 2,2',4,4',6-, 2,4,4',6-, i 2,2',4,6'- kongenera (BDE-100, 75 i 51). Za tu aktivnost odgovorni su dva Br atoma u položaju 2 i 6 na jednom fenolnom prstenu i najmanje jedan Br atom u para položaju i nebromisani orto – meta ugljenik na drugom fenolnom prstenu (Meerts et al., 2001).

**Kancerogenost.** Nije potvrđeno kancerogeno delovanje PBDE-a na ljude. Na osnovu ispitivanja u koja su bila uključeni pacovi koji su jeli hranu kontaminiranu sa deca-BDE i u toku svog života su dobili tumor jetre, EPA je taj kongener svrstala u potencijalno kancerogene supstance. Ostali PBDE kongeneri nisu svrstani u tu listu zbog nedostatka dokaza o kancerogenosti za ljude.

PBDE-i su pronađeni u ljudskoj krvi, serumu, masnog tkiva, majčinog mleka, tkiva placente i u mozgu. Wu i saradnici (Wu et al., 2007) su određivali prisustvo PBDE-a u majčinom mleku. Istraživali su glavne puteve izloženosti na osnovu informacija o načinu ishrane ispitivanih osoba i uzimajući uzorke kućne prašine. Njihovi rezultati su potvrdili da prisustvo PBDE-a u prostoru u kome osobe borave kao i u njihovoj ishrani igraju važnu ulogu u ljudskoj izloženosti na PBDE kongenere. 134 uzorka prašine i 129 uzorka hrane iz oblasti gde se vrši reciklaža elektronskog otpada u Južnoj Kini su ispitivali Jang i saradnici (Jiang et al., 2014) i dokazali da je najveća koncentracija u kućnoj prašini ( $38,685 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$ ), a od prehrambenih artikala u ribama i školjkama ( $2755 \text{ ng} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Gump i saradnici (Gump et al., 2014) su potvrdili vezu između izloženosti na uticaj PBDE-a i kardiovaskularnih i psiholoških reakcija kod dece.

## 2.6. Polihlorovani bifenili kao zagađivači zemljišta

Polihlorovani bifenili poznati kako PCB su hemikalije koje je stvorio čovek. Prvi proizvedeni PCB od strane Monsanto (Američka hemijska kompanija) 1929. godine bili su proglašeni za industrijsko čudo. Od tada su polihlorovani bifenili počeli da se šire kroz životnu sredinu. Danas mogu da se nađu u svim delovima životne sredine: sedimentu (Alford-Stevens et al., 1985), zemljištu (Meijer et al., 2003), vazduhu (Lopez-Garcia et al., 1996), vodi (Wethington et al., 2005), u majčinom mleku (Wong et al., 2013),

premazima za drvo (Rudel et al., 2008), masnim naslagama belog medveda (Sonne et al., 2009), kitova (Béland et al., 1993) itd.

Postoje 209 PCB kongenera koji se međusobno razlikuju po fizičkim i hemijskim osobinama u zavisnosti od broja atoma i položaja atoma hlora u molekulu. Najvažnije karakteristike PCB-a su:

- Tečno agregatno stanje na sobnoj temperaturi, gustine:  $1,182 - 1,566 \text{ kg} \cdot \text{dm}^{-3}$ ;
- Mala rastvorljivost u vodi;
- Dobra rastvorljivost u organskim rastvaračima;
- Relativno visoka temperatura paljenja što ih svrstava u red nezapaljivih tečnosti;
- Visoka temperatura ključanja;
- Nije eksplozivan;
- Mala električna provodljivost, odnosno visoka dielektrična konstanta, slaba električna probojnost, što im omogućava primenu kao izolatorskog fluida u električnim uređajima;
- Velika termička provodljivost;
- Velika termička i hemijska stabilnost, što obezbeđuje primenu u uređajima gde je potreban prenos toplote.

Zbog svojih osobina najpre su počeli da se koriste kao dielektrični fluidi i kao izolatori u transformatorima i kondenzatorima. Pored toga što su bili korišćeni za sprečavanje požara i eksplozija, PCB-ovi su počeli da se koriste i kod hidrauličnih tečnosti, livenja voska, proizvodnje bezugljeničnog papira za kopiranje, kompresora, sistema za prenos toplote, plastifikatora, boja, lepkova, pesticida itd. Međutim, i pored ovih dobrih osobina koje imaju, PCB-ovi su visoko toksične i kancerogene supstance koje dospevaju u organizam preko kože ili digestivnog trakta i utiču na zdravlje ljudi (Hara, 1985).

Proizvodnja PCB-a je, zbog brojnih podataka o njihovoj toksičnosti, zabranjena u industrijski razvijenim zemljama. Prema najnovijim propisima (koji se stalno inoviraju), u svetu se zabranjuje upotreba i promet PCB uređaja i uređaja sa PCB, osim uređaja zatečenih u upotrebi 30 juna 1986. godine, i koji se mogu koristiti sve dok im ne istekne radni vek. Zbog toga PCB jedinjenja se još uvek nalaze i primenjuju u značajnom broju postojećih postrojenja odakle lako i brzo dospevaju u životnu sredinu.

Najčešće korišćene analitičke metode za određivanje koncentracija PCB-a u zemljištu su gasna hromatografija sa sa prihvatom elektrona (GC-ECD) (Dimitrova et al., 2006) i gasna hromatografija sa masenom detekcijom (GC-MS) (Saba, 2012).

## 2.7. Teški metali kao zagađivači zemljišta

Pored organskih zagađivača u zemljištu su često prisutni i neorganski zagađivači kao što su na pr. teški metali. Metali su klasifikovani kao "teški metali" ako u svom standardnom stanju imaju veću specifičnu težinu od  $5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Poznato je šezdeset teških metala. Teški metali mogu da se prirodno nalaze u zemljištu vodeći poreklo od matične stene of koje je nastalo zemljište, međutim u poslednje vreme njihove koncentracije u zemljištu rastu kao posledica različitih ljudskih aktivnosti. U zemljištu su metali obično vezani za mineralne čestice odakle mogu da migriraju u određenim uslovima (na pr. pri acidifikaciji zemljišta). Mogu da se preko biljaka uključe u lanac ishrane i da deluju toksično na ljudski organizam. Veliki deo teških metala dospeva i iz industrijskih i poljoprivrednih procesa. To su na primer olovo (Pb), živa (Hg), nikel (Ni) i arsen (As). Izvori teških metala u zemljištu mogu da budu i mineralna đubriva i pesticidi. Mnogi teški metali unose se sredstvima za ishranu biljaka. Takođe, komunalni otpad se sve češće pominje kao mogući izvor ovih elemenata. Ponašanje teških metala u zemljištu, njihova dinamika, distribucija i pristupačnost za biljke, menja se u skladu sa promenom pH-vrednosti, sadržaja organske materije i gline, vlažnosti zemljišta, sadržaja  $\text{CaCO}_3$ , kao i valentnog stanja samog metala. Mobilnost i distribucija teških metala u zemljištima, u najvećoj meri, zavise od reakcije zemljišta, sadržaja organske materije i teksturnog sastava (Belanović et al., 2003). Svi teški metali, mogu imati toksične efekte ukoliko su u životnoj sredini prisutni u visokim koncentracijama (Christensen, 1995). U malim koncentracijama, teški metali u biljkama ili životinjama nisu toksični (de Vries et al., 2007). Na primer selen je u visokim koncentracijama toksičan, a na niskim doprinosi povećanju imuniteta organizma (Ravaglia et al., 2000). Olovo, kadmijum i živa su izuzeci jer su toksični čak i u veoma niskim koncentracijama (Galas-Gorchev, 1991).

Metali se mogu odrediti na razne načine, ali metoda koja se najčešće koristi je atomska apsorpciona spektrometrija (AAS). Princip ove metode zasniva se na raspršivanju rastvora ispitivanog elementa u plamen i izlaganje tog plamena dejstvu svetlosti talasne dužine koju taj element najbolje apsorbuje. Prilikom prolaska kroz



plamen intenzitet svetlosti se smanjuje, što je proporcionalno koncentraciji datog elementa u plamenu. Za svaki metal koristi se lampa sa šupljom katodom, koja emituje svetlost potrebne talasne dužine. Zbog toga se svaki metal mora određivati posebno, što je jedan od nedostataka ove metode. Prednosti ove metode su velika osetljivost (mogu se odrediti metali u koncentracijama  $10^{-6} \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$  i manje), preciznost i selektivnost.

## 2.8. Zakonodavstvo

### 2.8.1. Osnovni principi Stokholmske konvencije

*Stokholmska konvencija* je stupila na snagu u maju 2004. godine. Potpisale su je 152 zemlje, i ratifikovale 142, među njima i Srbija (2009). Osnovni cilj *Stokholmske konvencije* o POPs je zaštita zdravlja ljudi i životne sredine od štetnog dejstva POPs hemikalija. Države koje su potpisale Konvenciju imaju obavezu da utvrde, zabrane ili ograniče proizvodnju, spoljnotrgovinski promet i upotrebu POPs hemikalija, kao i obavezu da smanje, odnosno eliminišu emisiju dvanaest POPs jedinjenja (aldrin, hlordan, DDT, dieldrin, endrin, heptahlor, heksahlorbenzen, mireks, toksafen, PCB, HCB, PCDD/PCDF) u životnu sredinu. Narodna skupština Republike Srbije usvojila je 2009. godine Zakon o potvrđivanju *Stokholmske konvencije* („Službeni glasnik RS, broj 42/09), a iste godine je Vlada Republike Srbije usvojila i Nacionalni implementacioni plan za sprovođenje *Stokholmske konvencije* o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama (NIP). U okviru ovog projekta su izrađeni preliminarni inventari POPs hemikalija i pesticida na osnovu kojih su definisane mere potrebne za monitoring POPs-a, kao i eliminaciju odnosno smanjenje rizika od POPs izloženosti, a koje su planirane da se sprovedu sinhronizovano od strane identifikovanih zainteresovanih strana kroz realizaciju niza akcionih planova definisanih NIP-om.

Na četvrtom sastanku Konferencija članica koji je održan maja meseca 2009. godine predloženo je da se deset novih hemikalija uključe na listu Konvencije. (Tabela 2.4) (izvor: NIP).

Postupak uključivanja novih POPs hemikalija u aneksima *Stokholmske konvencije* je proces koji se sastoji iz četiri faze:

Faza 1: Predlog uključivanja novih hemikalija;

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Faza 2: Razvoj procene rizika koji predstavljaju hemikalije koje se predlažu za uključivanje u anekse *Stokholmske konvencije*;

Faza 3: Razvoj procene upravljanja rizikom;

Faza 4: Preporuka Komiteta za reviziju dugotrajnih organskih zagađujućih supstanci o uključivanju novih POPs hemikalija koja se upućuje Konferenciji zemalja potpisnica *Stokholmske konvencije*.

Tabela 2.4. Stare i nove POPs hemikalije

Grupa POPs	Starih 12 POPs	Novih 12 POPs
POPs pesticidi	aldrin, DDT, endrin, dieldrin, hlordan, mireks, toksafen, heptahlor i heksahlorbenzen	Lindan ( $\gamma$ -HCH), Hlordekon, Pentahlorbenzen, $\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH i Endosulfan
Industrijske POPs	PCBs	PFOS, heksabrombifenil, PBDEs (tetrabromdifenil etar i pentabromdifenil etar; heksabromdifenil etar i heptabromdifenil etar) i HBCDD
Nenamerno proizvedene POPs	PCDDs, PCDFs, PCBs i heksahlorbenzen	$\alpha$ -HCH, $\beta$ -HCH i pentahlorobenzen

Četiri hemikalije koje su od nedavno na POPs listi su deo velike grupe sintetičkih organskih jedinjenja koji se koriste kao inhibitori gorenja (FR - flame retardants). To su polibromovani difenil etri (PBDE): tetrabromdifenil etar, pentabromdifenil etar, heksabromdifenil etar i heptabromdifenil etar.

Heksa-BDE i hepta-BDE su uključeni u Aneks A sa specifičnim izuzetkom kada se koriste u procesu reciklaže proizvoda koji ih sadrže. Države članice koje su dale listu

izuzetaka imaju pravo da ih koriste za navedene svrhe do 2030. U Srbiji su heksabromo difenil etar i heptabromo difenil etar regulisane Pravilnikom o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korištenja hemikalija "Sl. glasnik RS", br. 90/13 od 14. oktobra 2013. uz izuzetke za supstance, proizvode ili delove proizvoda koji se koriste kao retarderi plamena, a sadrže ih kao nečistoću u koncentracijama jednakim ili manjim od  $10 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , s tim što se ovo ne odnosi se na električnu i elektronsku opremu koja je uređena drugim propisima. Takođe je od zabrane izuzeta proizvodnja, stavljanje u promet i korištenje smeša i proizvoda koji se potpuno ili delimično proizvode od recikliranog materijala ili od otpada koji je spreman za ponovnu upotrebu ako sadrže heksabromodifenil etar u koncentraciji manjoj od 0,1% (m/m). Proizvodi koji su bili u upotrebi pre stupanja na snagu Pravilnika o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korištenja hemikalija koje predstavljaju neprihvatljiv rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu („Službeni glasnik RS”, br. 89/10, 71/11, 90/11 i 56/12), a koji sadrže heksabromodifenil etar, mogu se i dalje koristiti (Final ANIP, 2015).

Tetrabromo difenil etar (tetra-BDE) i pentabromo difenil etar (penta-BDE) su uključeni u Aneks A sa specifičnim izuzetkom kada se koriste u procesu reciklaže proizvoda koji ih sadrže. Države članice koje su dale listu izuzetaka imaju pravo da ih koriste za navedene svrhe do 2030. Osnovni sastojci komercijalne smeše penta-BDE se koriste kao dodaci za usporavanje gorenja. Tetrabromo difenil etar i pentabromo difenil etar su u Srbiji takođe regulisani Pravilnikom o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korištenja hemikalija "Sl. glasnik RS", br. 90/13 uz iste izuzetke za primenu kao kod prethodno navedenih komercijalnih smeša (Final ANIP, 2015).

#### 2.8.2. Zakonodavstvo u Republici Srbiji o PBDE-ovima, PCB-ovima i teškim metalima

Usvajanjem Zakona o ratifikaciji *Stokholmske konvencije* Srbija se obavezala da ispunjava sve propisane odredbe.

Srbija se obavezala:

1. Da će zabraniti ili preduzeti odgovarajuće mere da eliminiše proizvodnju i korištenje, uvoz ili izvoz hemikalija sa liste Aneksa A konvencije;

2. Da će preduzeti sve odgovarajuće mere da ograniči proizvodnju hemikalija sa liste Aneksa B;
3. Da će obezbediti da se hemikalije sa lista aneksa A i B mogu uvoziti samo onda kada su one predviđene za pravilno odlaganje ili za dozvoljeno korišćenje propisano Konvencijom;
4. Da će obezbediti da se hemikalije sa lista Aneksa C (nenamerna proizvodnja) stave pod kontrolu i da će im se emisija eliminisati ili smanjiti u prihvatljive okvire;
5. Da će identifikovati zagađene lokacije/područja i da će sprovesti mere obnavljanja (remedijacije) na način koji je povoljan za životnu sredinu;
6. Da će razviti Nacionalni implementacioni plan;
7. Da će prilikom razvijanja Nacionalnog implementacionog plana konsultovati sve zainteresovane i uticajne subjekte.

Srbija ima pravo/obavezu:

8. Da predloži novu hemikaliju za uvrštenje na liste Aneksa A, B ili C;
9. Da identifikuje Nacionalnu fokalnu tačku radi olakšavanja razmene informacija o POPs sa kancelarijom konvencije;
10. Da pruži svaku informaciju i da razvije obrazovne i trening programe za kreatore politike i javnost koja je u tesnoj vezi sa dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama kao i aktivnostima oko konvencije;
11. Da podrži i preduzme korake u cilju istraživanja o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama;
12. Da finansijski podrži i podstakne sve aktivnosti u zemlji koje se tiču *Stokholmske Konvencije*;
13. Da razvije strategiju za identifikaciju zaliha hemikalija sa lista aneksa A i B Konvencije;
14. Da upravlja zalihama na bezbedan i efikasan način koji je prihvatljiv za životnu sredinu;
15. Da preduzme odgovarajuće mere u cilju bezbednog i nepovratnog uništavanja ili transformisanja POPs-ova, ili bezbednog odlaganja POPs-ova na način koji je

bezbedan za životnu sredinu onda kada uništavanje (razgradnja) nije povoljno po životnu sredinu;

16. Srbija se obavezuje da POPs neće odlagati na način koji omogućava ponovno korištenje, reciklažu, obnavljanje, direktnu ili alternativnu upotrebu.

Nacionalno zakonodavstvo se mora usaglasiti sa konvecijom i to ne samo kroz samo jedan akt, već kroz sve zakone koji imaju veze sa POPs. U konkretnom slučaju to bi se odnosilo, pre svega, na zakone kojima se regulišu pitanja: upravljanja hemikalija i sredstava za zaštitu bilja, kvaliteta hrane, otpada, vazduha, vode i drugi (Sl. glasnik RS, br. 42/09).

S obzirom na potrebu usaglašavanja domaćeg zakonodavstva sa preuzetim obavezama donete su odluke koje obuhvataju regulaciju proizvodnje, uvoza i korištenja proizvoda koji sadrže određene PBDE kongenere. Tako su se u Pravilniku o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korištenja hemikalija koje predstavljaju neprihvatljiv rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu (Sl. glasnik RS, 78/09) u Prilogu 1, deo 1, na listi ograničenja i zabrana našle dve supstance koje pripadaju grupi PBDE-a. Prva je penta BDE za koju je propisano da je:

1. Zabranjeno stavljanje u promet ili korištenje:

- kao supstance;

- u smešama u koncentracijama većim od 0,1% (masenih).

2. Zabranjeno stavljanje u promet proizvoda ako sami proizvodi ili njihovi delovi koji se koriste kao retarderi plamena sadrže ovu supstancu u koncentracijama većim od 0,1%.

3. Zabrane iz tačke 2. se ne primenjuju na:

- proizvode koji su bili u upotrebi pre 15. avgusta 2004. godine;

- električnu i elektronsku opremu koja je uređena drugim propisima.

Drugi kongener je okta BDE za koga važe iste zabrane. Okta BDE je u istom pravilniku svrstan na listi supstanci toksičnih po reprodukciju.

U Pravilniku o listi električnih i elektronskih proizvoda, merama zabrane i ograničenja korištenja električne i elektronske opreme koja sadrži opasne materije, načinu i postupku upravljanja otpadom od električnih i elektronskih proizvoda (Sl. glasnik 99/2010) u članu 5 je propisano da električna i elektronska oprema, razvrstana u razrede 1. do 7. i razred 10. iz Priloga 1. u tom pravilniku, uključujući električne sijalice i druga rasvetna tela iz domaćinstva, stavljena na tržište Republike Srbije od 1. jula 2011. godine ne može sadržati olovo, živu, kadmijum, šestovalentni hrom Cr<sup>6+</sup>, polibromovane bifenile (PBB) ili polibromovane difenile (PBDE). U istom pravilniku je propisan način rukovanja, odlaganja i smeštaj, transport i tretman otpadne opreme.

Zakonom o upravljanju otpadom, član 50 (Sl. glasnik RS, br. 36/2009 i 88/2010), propisuje se da:

- Otpad od električnih i elektronskih proizvoda ne može se mešati sa drugim vrstama otpada.
- Zabranjeno je odlaganje otpada od električnih i elektronskih proizvoda bez prethodnog tretmana.
- Otpadne tečnosti od električnih i elektronskih proizvoda moraju biti odvojene i tretirane na odgovarajući način.
- Proizvođač ili uvoznik električnih ili elektronskih proizvoda dužan je da identifikuje reciklabilne komponente tih proizvoda.
- Lica koja preuzimaju otpad od električnih ili elektronskih proizvoda posle njihove upotrebe izdaju i čuvaju potvrde o preuzimanju, kao i potvrde o njihovom upućivanju na tretman i odlaganje.
- Obaveza preuzimanja iz stava 6. ovog člana ne odnosi se na delove električnih ili elektronskih proizvoda.
- Lice koje vrši sakupljanje, tretman ili odlaganje otpada od električnih i elektronskih proizvoda mora da ima dozvolu, da void evidenciju o količini i vrsti preuzetih električnih ili elektronskih proizvoda i podatke o tome dostavlja Agenciji.

- Pri stavljanju u promet može se zabraniti ili ograničiti korištenje nove električne i elektronske opreme koja sadrži olovo, živu, kadmijum, šestovalentni hrom, polibromovane bifenile (PBB) i polibromovanedifenil etre (PBDE).

U poglavlju Stokholmske konvencije koje se odnosi na PCB-ove navedeno je da:

- Proizvodnja PCB-a je potpuno zabranjena u svim zemljama potpisnica Konvencije;
- Upotreba opreme koja sadrži PCB kongenere je dozvoljena do 2025. godine kako bi dali vremena zemljama koje još uvek koriste tu opremu da ih postepeno zamene;
- Eliminisanje postojeće kontaminirane opreme (sadržaj preko 0,005% PCB) se planira do 2028. godine.

Kada je reč o teškim metalima u zemljištu, u Republici Srbiji je u 2010. godini je doneta Uredba o programu sistematskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa (Sl. glasnik 88/2010), a kao osnovni dokument prilikom njene izrade korišteni su holandski standardi (Soil Remediation Circula, 2009). Tom Uredbom, pored ostalog, propisane su granične i remedijacione vrednosti koncentracije metala u zemljištu (Tabela 2.5). Granične minimalne vrednosti jesu one vrednosti na kojima su potpuno dostignute funkcionalne osobine zemljišta, odnosno one označavaju nivo na kome je dostignut održiv kvalitet zemljišta, a remedijacione vrednosti jesu vrednosti koje ukazuju da su osnovne funkcije zemljišta ugrožene ili ozbiljno narušene i zahtevaju remedijacione, sanacione i ostale mere.

Tabela 2.5. Granične i remedijacione vrednosti koncentracije metala u zemljištu (mg·kg<sup>-1</sup> apsolutno suve materije) (Uredba, 88/2010c)

Metali	Zemljište (mg·kg <sup>-1</sup> apsolutno suve materije)	
	Granična vrednost	Remedijaciona vrednost
Kadmium (Cd)	0,8	12
Hrom (Cr)	100	380
Bakar (Cu)	36	190

Nikl (Ni)	35	210
Olovo (Pb)	85	530
Cink (Zn)	140	720
Živa (Hg)	0,3	10
Arsen(As)	29	55
Barium (Ba)	160	625
Kobalt(Co)	9	240
Molibden (Mo)	3	200
Antimon(Sb)	3	15

U slučaju prekoračenja graničnih vrednosti predstavljenih u Tabeli 2.5 vrše se dodatna istraživanja na kontaminiranim lokacijama radi utvrđivanja stepena zagađenosti i izrade remedijacionih programa. Remedijacija jeste proces preduzimanja mera za zaustavljanje zagađenja i dalje degradacije životne sredine do nivoa koji je bezbedan za buduće korištenje lokacije, uključujući uređenje prostora, revitalizaciju i rekultivaciju.

## 2.9. Analitičke metode za kvalitativno i kvantitativno određivanje PBDE-a

### 2.9.1. Ekstrakcione metode

Analitičke metode koje se koriste za kvalitativno i kvantitativno određivanje PBDE-a su doživele brz razvoj u poslednjoj deceniji i u većini slučajeva se zasnivaju na već utvrđenim metodama za identifikaciju hlorisanih zagađivača. Fulara i Czaplicka (Fulara and Czaplicka, 2012) u pregledu metoda za određivanje PBDE-a u životnoj sredini su opisali nekoliko tehnika za ekstrakciju, prečišćavanje i instrumentalne analize uzoraka koji sadrže PBDE. Tabelarni prikaz analitičkih metoda za određivanje PBDE-a u biološkim materijalima i u životnoj sredini je u Tabeli 2.6 i 2.7.

Tabela 2.6. Analitičke metode za određivanje PBDE-a u biološkim materijalima

Uzorak	Metod pripreme	Analitički metod	Limit detekci	Prinos %	Reference
Životinjska tkiva(mišići, masti i jaja)	Ekstrakcija sumpornom kiselinom;prečišćavanjeGPC/ silica	GC/MS (NCI)	-	-	Sellström et al. 1993



*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Životinjski serum	Ekstrakcija sa $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ u heksanu; $\text{H}_2\text{SO}_4$ za odstranjivanje masti; oprano sa $\text{NaOH}$ i destiliranom vodom, zatim dehidrirano bezvodnim $\text{Na}_2\text{SO}_4$	ELISA (specifična za BDE27)	$0,2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$	82–138	Ahn et al. 2009
Ljudsko masno tkivo	Soxhletekstrakcija; prečišćavanje pomoću dve čvrstofazne ekstrakcije	Kapilarna GC-EILR-ekstrakcija	0,05–0,30 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ masti	81–103	Covaci et al. 2002b
Ljudsko masno tkivo	Ekstrakcija sa metilen hloridom; uparavanje; prečišćavanje na silica gel praćeno sa prečišćavanjem na aluminijum i na karbon/silica gel koloni	HRGC/HRMS	0,73–120 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$	/	Cramer et al. 1990
Ljudska jetra/masno tkivo	Ekstrakcija sa 2-propanol/hexan; prečišćavanje sa Lipidex 5000, hromatografijom/GPC	GC/MS (NCI)	5 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ masti	83(54–116) jetra; 71(51–95)	Meironytė Guvenius et al. 2001
Ljudsko mleko	Ekstrakcija kalijum oksalatom/etanol/dietil eter/pentan; GPC; prečišćavanje na Florisil; eluiranje heksanom	GC/MS (NCI/SIM)	<0,6 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ masti	/	WHO1994a
Ljudsko mleko	Ekstrakcija tečnom hromatografijom koristeći heksan/dihlorometan/hexan; prečišćavanje	GC/MS (SIM)	5 $\text{pg}\cdot\text{g}^{-1}$ masti	86–102	Meironytė et al. 1999

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Ljudsko mleko	Ekstrakcija sa heksanom; prečišćavanje pomoću multislojne kolone	HRGC- LRMS ili LRGC-HRM S (EI- SIM)	-	>80	Ohta et al.  2002a
Ljudska plazma	Ekstrakcija sa mravljom kiselinom, 2-propanol, i voda na SPE koloni; derivatizacija pomoću diazometana	GC/MS (NCI)	1–10 pg·g <sup>-1</sup> plazma	72	Thomsen et al. 2001b
Ljudski serum	Ekstrakcija heksanom/MTBE(1:1); pročišćavanje silika gelom/sumpornom kiselinom column	GC-ECD; GC/MS (NCI)	0,7 ng·g <sup>-1</sup> lipidi	69–104 (nizak spajk); 77–104 (visoki spajk)	Sjodin et al.  1999a
Ljudski serum	Ekstrakcija sa etil acetatom, upareno do suva, i rastvoreno u DMSO	ELISA (specifična za BDE 27)	0,2 μg·L <sup>-1</sup>	83–90	Ahn et al.  2009
Ljudska kosa	Fizička ekstrakcija praćena pranjem sa 0.3% polioksietilen lauril eter i spiranjem tekućom i destilovanom vodom;	GC/MS	0,02 ng·g <sup>-1</sup>	/	Malarvanna et al. 2013
Ljudska kosa	Ekstrakcija sa 4 N HCl i heksan (4:1); prečišćavanje pomoću Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /Florisil SPE kolone (1:1); eluiranje pomoću heksana	GC/MS (SIM)	0,025 pg·mg <sup>-1</sup> kose (nisko bromovan) i 2.5 pg/mg kose (BDE 209)	70–90	Aleksa et al.  2012a

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

BDE = bromovanidifenil eter; DMSO = dimetilsulfoksid; ECD =detektor sa prihvatom elektrona; EI=jonizacija u snopu elektrona; EILR=jonizacija u snopu elektrona manje rezolucije; ELISA =imunotestovi; GC = gasna hromatografija; GPC =gel permeativna hromatografija; HRGC =gasna hromatografija visoke rezolucije;

HRMS =masena hromatografija visoke rezolucije; LRGC =gasna hromatografija niske rezolucije; LRMS =masena spektrometrija niske rezolucije; MS =masena spektrometrija; MTBE =metil.terc-butil eter; NCI=negativna hemijska jonizacija; SIM=prračenje izabranog jona; SPE =čvrsto fazna ekstrakcija

Tabela 2.7. Analitičke metode za određivanje PBDE-a u životnoj sredini

Uzorak	Metod pripreme	Analitički metod	Limit detekcije	Prinos	Reference
Vazduh	Vazdušno prečišćavanje kroz filter fiberglasa i apsorbujuće zamke; filteri i adsorbenti, Sokshlet ekstrakcija sa aceton / heksan; prečišćen hromatografijom na koloni	GC/MS	-	-	Dodder et al. 2000
Vazduh	Uzorci prikupljeni pomoću aktivnog uzorkivača sa velikom zapreminom, 30 m <sup>3</sup> / h za 24. Mikrotalasna ekstrakcija koristeći heksan/ aceton.	GC/MS	0,063– 0,210 pg·m <sup>-3</sup>	80–120%	Beser et al. 2014

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Vazduh	<p>Pasivni uzorkivači sa PUF diskovima; PUF diskovi su sakupljeni na 10 dana u intervalima od 50 dana; aktivni uzorkivači su imali malu zapreminsku pumpu sa puf diskovima smešteni u staklenim držačima; ekstrakcija sa rastvaračem (prikupljen heksanski sloj); isprano sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> povratnom ekstrakcijom korištenjem dimetil sulfoksida, eluirano na koloni koristeći Florisil, heksan, i anhidrovanog Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p>	GC/MS	/	<p>41–78% (pasivni uzorkivač)</p> <p>42–80% (aktivni uzorkivač)</p>	<p>Hazrati and Harrad 2007</p>
Prašina	<p>Uzorci prikupljeni iz kese usisivača; ekstrahovano pomoću heksana sa sistemom za ubrzanu ekstrakciju, koncentrovano, tretirano sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tečno/tečno-povratna ekstrakcija pomoću dimetil sulfoksida, eluiranje na koloni</p>	GC/MS	0,03 ng·g <sup>-1</sup>	-	<p>Harrad et al. 2006</p>
Prašina	<p>Uzorci prikupljeni iz kese usisivača; ekstrahovano pomoću mikrotalasne ekstrakcije (prikupljen heksanski sloj); isprano sa H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, dejonizovanom vodom, i osušeno sa bezvodnim Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></p>	ELISA (specifično za BDE47)	0,2 µg·l <sup>-1</sup>	105±22,7	<p>Ahn et al. 2009</p>
Voda	<p>Prečišćeno pomoću GFF praćeno sa PUF diskovima; ekstrakcija sa dihlorometanom</p>	GC/MS	0,2–1,4 pg·l <sup>-1</sup>	-	<p>Yang et al. 2014</p>

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Voda	Prečišćeno čvrsto faznom ekstrakcijom pomoću C18 diskova	Kapilarna GC-ECD	0,12 pg·l <sup>-1</sup>	103±8.6 (rečna voda);87±10.7 (morska voda)	Yamamoto et al. 1997
Otpad	Sokshlet ekstrakcija aceton:hexan (1:1, v/v), prečišćavanje tečno/tečnom ekstrakcijom sa sumpornom kiselinom, GPC i silika gel kolone, i alumina kolone	HRGC/MS	-	-	Zennegg et al. 2013
Otpad	Ekstrakcija hloroformom, uparavanje i rastvaranje ostatka u etanolu	GC/MS	0,06 µg·g <sup>-1</sup>	-	WHO 1994a
Sediment	Ekstrakcija sa heksanom i dihlormetanom (1:1 v/v), tretirano bakrom, sulfonirano sumpornom kiselinom, prečišćeno neutralnim, kiselim i alkalnim silika gelom	GC/MS	1,93–227 pg·g <sup>-1</sup>	88,8–138	Tang et al. 2014
Sediment	Pročišćeno pomoću Florisil kolone	Kapilarna GC-ECD	9,7 ng·g <sup>-1</sup>	91±6,3	Yamamoto et al. 1997
Sediment	Ekstrakcija pomoću vrele vode pod pritiskom, pročišćeno sa LC	LC-GC/MS/FID	0,71 ng·g <sup>-1</sup>	-	Kuosmanen et al. 2002
Sediment	Ekstrahovano acetonom, pročišćeno	NAA; GC/EC	<5 ng·g <sup>-1</sup> ; <5 ng·g <sup>-1</sup> ;	-	Vatanabe et al. 1987

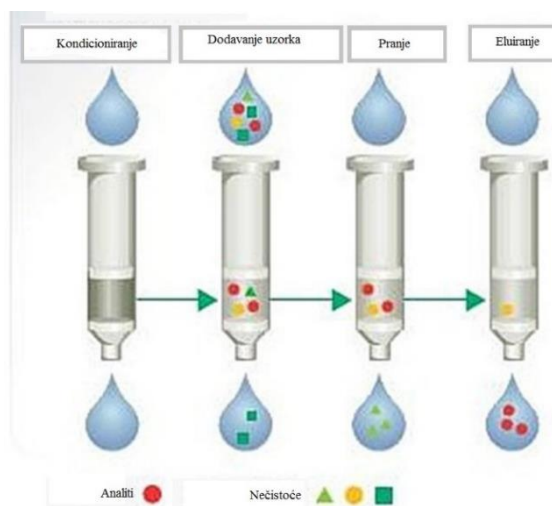
Ribe	Ekstrahovano dihlormetanom i n-heksanom (1:1 v/v), kolonska hromatografija sa silika gelom i Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	GC/MS	-	58–106	Yang et al. 2008
Ribe	Ekstrahovano sa acetonom i heksanom + heksan etil eter; tretirano sumpornom kiselinom ili prečišćeno pomoću aluminijum oksida i silika gelom	GC/EC; GC/MS	0,1 µg·g <sup>-1</sup> masti	-	Andersson and Blomkvist 1981

ASE = ubrzana tečna ekstrakcija; BDE = bromovani difenil eter; EC = electron capture; ECD = detektor sa zahvatom elektrona; ELISA = enzimski imuno-adsorpcijski analiza; GC = gasna hromatografija; GFF = filter od staklenih vlakna; GPC = gel propusna hromatografija; HRGC = gasna hromatografija visoka rezolucija; HRMS = masena spektrometrija visoka rezolucija; LC = tečna hromatografija; MAE = mikrotalasna ekstrakcija; MS = masena spektrometrija; NAA = neutron aktivaciona analiza; NCI = negativna hemijska jonizacija; PUF = poliuretanska pena; SE = sokslet ekstrakcija.

Ekstrakcija PBDE-a iz **tečnog uzorka** najčešće se izvodi pomoću heksana, izooktana i terc-butil etra. Ali zbog velike potrošnje rastvarača često se preporučuje čvrsto fazna ekstrakcija uz korištenje C<sub>18</sub> faze koja je pogodna i za polarna i za srednje polarna jedinjenja.

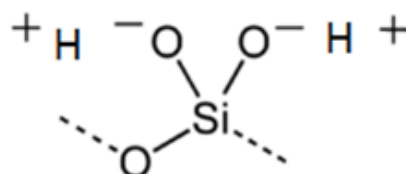
Ekstrakcija na čvrstoj fazi ili SPE (Solid Phase Extraction) se koristi za ekstrakciju srednje isparljivih i neisparljivih analita. SPE je proces u pet koraka: (Slika 2.14)

1. Izbor prave kolone
2. Kondicioniranje
3. Nanošenje uzorka
4. Pranje
5. Eliuranje



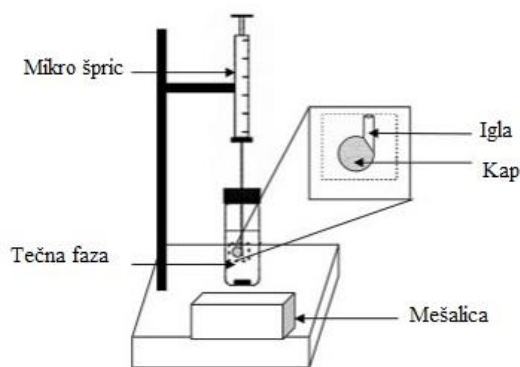
Slika 2.14. Proces ekstrakcije na čvrstoj fazi

Može se koristiti i za čvrste matrikse koji su ekstrahovani rastvaračima. Čvrsta faza je modifikovani silika gel (Slika 2.15). Silanol grupe na površini poroznog silika gela supstituisane su funkcionalnim grupama koje menjaju površinu i osobine silika gela. Supstitucija se izvodi nepolarnim (C-18, C-8, C-4, Fenil) i polarnim (CN, NH<sub>2</sub>, diol) funkcionalnim grupama.



Slika 2.15. Silika gel

Druga ekstrakciona tehnika koja koristi manju količinu rastvarača je SDME (single drop microextraction) koja se najčešće koristi pri ekstrakciju BDE-209 kongenera iz vodenog uzorka (Li et al., 2008). SDME je metoda koja se zasniva na distribuciji analita između mikro kapi ekstrakcionog rastvarača na vrhu mikro šprica i vodene faze (Slika 2.16). Efikasnost ekstrakcije zavisi od nekoliko parametara uključujući prirodu organskog rastvarača, vreme ekspozicije, zapremina organske kapi, koncentracija i stabilnost kapi.



Slika 2.16. Šematski prikaz SDME metode

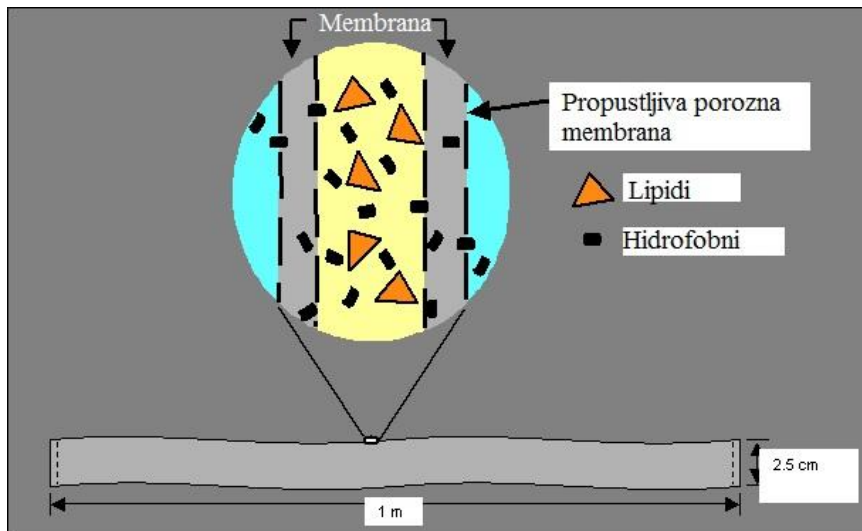
Disperzivna tečno-tečna mikroekstrakcija (Dispersive liquid–liquid microextraction - DLLME) je novija tehnika koja se koristi za ekstrakciju PBDE-a iz vodenih uzoraka (Li et al., 2007). Sastoji se od izbora odgovarajuće smeše rastvarača i injektovanja poznate zapremine smeše u vodenom uzorku pomoću hromatografskog injektora. Upoređena sa SDME i SPME (solid-phase microextraction) DLLME je jednostavnija, brža, manje košta, a daje dobre rezultate prinosa u slučaju određivanja BDE 209 u vodenom uzorku (Li et al., 2008).

Još jedna tehnika koja se koristi za ekstrakciju PBDE-a iz tečnih uzoraka je ekstrakcija mikrotalasima (microwave-assisted extraction - MAE) koja je dala jako dobar *recovery* rezultat za BDE 209 u upoređenju sa Soxhlet ekstrakcijom (Shin et al., 2007). MAE je proces korištenja mikrotalasne energije za zagrevanje rastvarača u kontaktu sa uzorkom sa ciljem da se analit iz matriksa uzorka prenese u rastvarač. Tipična ekstrakciona tehnika traje oko 15 – 30 min i koristi male količine rastvarača 10 – 30 ml.

Uređaji sa polupropustljivom membranom (semipermeable membrane devices - SPMDs) su korišćeni kod analize organskih zagađivača (PBDE) u vodenoj sredini, ali i za sediment (Granmo et al., 2000), vazduh (Ockenden et al., 2001) i zemljište (Huckins et al., 2006). SPMD su uređaji za pasivno uzorkovanje i sastoje se od membrane napravljene od polietena sa malom gustinom koja sadrži tanak sloj lipida sa visokom molekularnom masom (triolein). Trioleini su glavni nepolarni lipidi koji se nalaze u vodenim organizmima. Kada se stave u vodenu sredinu, SPMD pasivno akumuliraju hidrofobna organska jedinjenja, kao što su PCB, PAH, PBDE i organohlorni pesticidi. Membrana u SPMD imitira biološke membrane omogućavajući selektivnu difuziju

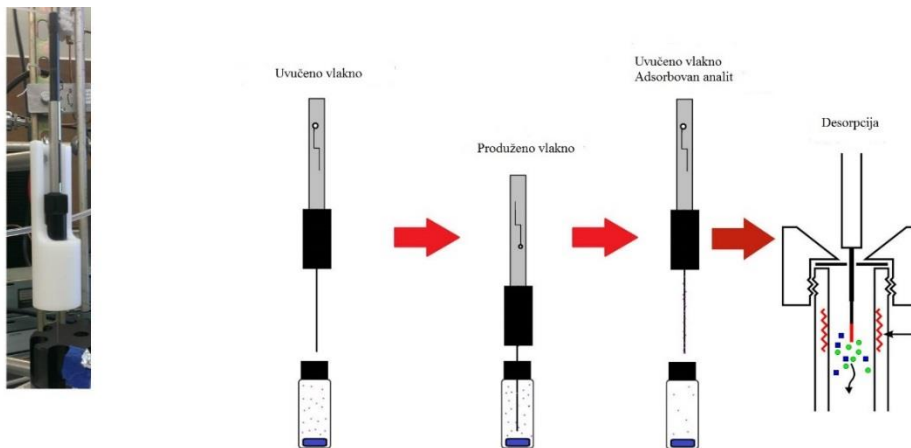


organskih jedinjenja. Prednost SPMD-a u odnosu na klasične ekstrakcione metode je to što se lako koriste, mogu biti standardizovane, a akumulirani ostaci su organska jedinjenja prisutna u uzorku vode. Na Slici 2.17. dat je šematski prikaz SPMD.



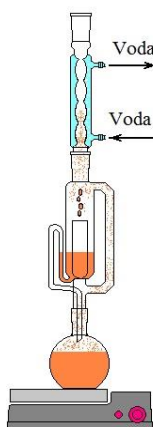
Slika 2.17. Šematski prikaz polupropustljive membrane

Čvrsto-fazna mikroekstrakcija (SPME - Solid Phase Micro Extraction) je široko korištena tehnika u određivanju velikog broja organskih jedinjenja među kojima su i PBDE-i. S obzirom da PBDE-i imaju veliku molarnu masu i nizak napon pare čini se da bi se bolji recovery rezultati (prinos) dobili upotrebom čvrsto fazne mikroekstrakcije sa direktnim potapanjem (DI-SPME - direct immersion solid-phase microextraction) u odnosu na HS-SPME (headspace solid-phase microextraction). SPME predstavlja posebnu tehniku kod koje se koristi ekstrakcija na čvrstoj fazi SPE. Čvrsta faza je nanescena na površinu vlakna. Vlakno se izlaže procesu adsorpcije u atmosferi koja se ispituje, analiti koji imaju afinitet prema čvrstoj fazi se absorbuju na površini vlakna. Nakon određenog vremena kada se uspostavi ravnoteža, vlakno se uvodi u GC ili HPLC gde se u zagrejanom injektoru odvija proces termalne desorpcije. Prednosti ove tehnike su: mali utrošak vremena za pripremu uzorka, nema upotrebe rastvarača i kratko vreme analize. Šema procesa je predstavljena na Slici 2.18. SPME može da se koristi za ispitivanje tečnih i gasovitih uzoraka. Nedostatak ove tehnike je cena aparature kao i smanjenje efikasnosti vlakna tokom vremena. Vlakno se mora u određenim vremenskim intervalima menjati.



Slika 2.18. Šema procesa SPME

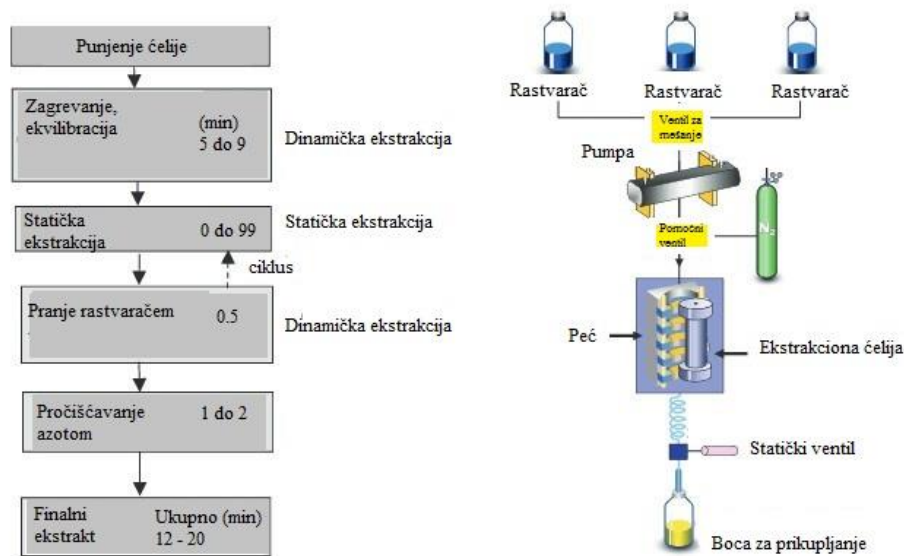
Za ekstrakciju PBDE-a iz **čvrstog uzorka** vrlo često se koristi Soxhlet ekstraktor i smeša dihlorometana i heksana. Uzorak se postavlja u čauru Soxlet aparata (Slika 2.19). Rastvarač se sipa u balon aparata. Iznad čaure se nalazi vodeni hladnjak (kondenzator). Grejanjem balona rastvarač isparava i odlazi u kondenzator, iz kondenzatora se sliva u ekstrakcionu čauru. Rastvarač polako natapa uzorak u čauri i rastvara analite. Sistem je tako konstruisan da kada rastvarač napuni čauru do određene zapremine dolazi do presifoniranja rastvarača u balon. Ekstrakcija najčešće traje 12 – 24 časa. Kada se brzina izmene rastvarača podese (podešavanjem temperature grejne ploče) sistem može da se ostavi. Analiti moraju biti temperaturno stabilni na temperaturi ključanja rastvarača. Rastvarač treba da bude tako odabran da dobro rastvara analite od interesa.



Slika 2.19. Šematski prikaz Soxhlet aparature

Dobijeni ekstrakt se čisti pomoću silika gela i aluminijum oksida, posle čega se analizira pomoću gasne ili gasno-masene hromatografije (GC-MS). Glavni nedostatak Soxhlet ekstrakcije je potrošnja velike količine rastvarača i vreme potrebno da se ekstrakcija završi (min 8 sati). Tečna ekstrakcija pod pritiskom (pressurised liquid extraction – PLE) je kraća i potrošnja rastvarača je manja ali komplikovanija je za prečišćavanje uzorka.

Ekstrakcija zemljišta i sedimenta se može uraditi i ubrzanom tečnom ekstrakcijom (accelerated solvent extraction - ASE) koristeći dihlorometan kao rastvarač (Ashizuka et al., 2005). Ova instrumentalna tehnika koristi standardne organske rastvarače pod povećanim pritiskom i temperaturom. Proces počinje postavljanjem uzorka u čeličnu čauru – ćeliju, ubaci se rastvarač, ćelija se zagreje i drži na konstantnom pritisku. Nakon određenog vremena (10–20 minuta) ćelija se ispere sa svežom porcijom rastvarača koji odlazi u prihvatnu posudu. Zatim se ćelija pročišćava azotom i spremna je za novu ekstrakciju. (Slika 2.20)



Slika 2.20. Šema procesa ubrzane tečne ekstrakcije

Dobijeni ekstrakti se prečišćavaju pomoću SPE (solid phase extraction) kolone napunjene aluminijum oksidom. ASE ima prednost u odnosu na tradicionalnu Soxhlet ekstrakciju zato što koristi manju količinu rastvarača, u potpunosti je automatizovana i

kraće traje. Poslednjih godina razvijen je sistem Soxhlet aparata koji za kraće vreme ekstrahuje analite od interesa uz pomoć mikrotalasa - Focused microwaveassisted Soxhlet extracion (FMASE) i ultrazvuka (ultrasound-assisted Soxhlet extraction). Mikrotalasi i ultrazvuk ubrzavaju proces ekstrakcije uz isti prinos.

Zbog prisutnosti PBDE-a u elektronskoj opremi ponekad je potrebno primeniti ekstrakciju iz polimernih materijala. Najjednostavnija tehnika je njihova termalna desorpcija koja se sprovodi na temperaturi koja je ispod temperature raspadanja materijala (300–400°C). Ukoliko je polimerni materijal rastvorljiv u vodi, koristi se tečno-tečna ekstrakcija. Za tečno-tečnu ekstrakciju se koriste dva rastvarača koja se ne mešaju: polaran i nepolaran. Izvodi se u levku za odvajanje. Analit koji se ekstrahuje se raspoređuje između dve faze na bazi njegove rastvorljivosti. Napolarni veliki molekuli se bolje rastvaraju u organskim rastvaračima. Polarne supstance se bolje rastvaraju u vodi. Distribucija između faza tokom tečno-tečne ekstrakcije je definisana Nerstovim izrazom za raspodelu između dve faze koje se ne mešaju:

$$Kd = \frac{C_o}{C_{aq}} \quad (\text{Formula 1})$$

Gde je  $Kd$  koeficijent raspodele,  $C_o$  je koncentracija analita u organskoj fazi i  $C_{aq}$  je koncentracija analita u vodenoj fazi.

Udeo analita koji je ekstrahovan organskom fazom je  $E$ . Predstavlja odnos količine analita u organskoj fazi i ukupne količine analita:

$$E = \frac{C_o V_o}{C_o V_o + C_{aq} V_{aq}} = \frac{KdV}{1 + KdV} \quad (\text{Formula 2})$$

Gde je  $V_o$  zapremina organske faze,  $V_{aq}$  je zapremina vodene faze i  $V$  je odnos  $V_o/V_{aq}$ .

Uzorci koji nisu rastvorljivi u vodi se ekstrahuju pomoću Soxhlet ekstrakcije. Dobijeni ekstrakti se prečišćavaju pomoću gelpermeativne hromatografije, a najčešće korišteni rastvarači kod ekstrakcije polimera su toluen, tetrahidrofuram ili acetonitril. Kada su PBDE-i delovi kompjuterske ili televizijske opreme, primenjuje se PLE i ultrasonična ekstrakcija sa 2-propanolom (Covaci et al., 2007).

## 2.9.2. Metode prečišćavanja uzorka

Zbog relativno niske selektivnosti tehnike ekstrakcije kao i zbog kompleksnosti matriksa uzoraka, u toku analitičkog postupka potrebno je uključiti nekoliko koraka prečišćavanja. Za uzorke sedimenata, zemljišta i vode, u kojima se analiziraju PBDE-i, proces čišćenja se sastoji u uklanjanju sumpora, dok u slučaju uzoraka tkiva i hrane, uklanjaju se masti. U cilju uklanjanja elementarnog sumpora, koji interferira tokom određivanja PBDE-a, koristi se bakar u prahu. Najpopularnije metode uklanjanja masti su gel hromatografija i adsorpciona hromatografija na silica gelu, aluminijum ili Florisil sa različitim stepenima aktivacije. Jedan od nepolarnih rastvarača je C<sub>18</sub>, i koristi se u početnoj fazi uklanjanja masti tokom ekstrakcije pomoću disperzione čvrsto fazne ekstrakcije (Matrix solid phase dispersion - MSDP) i može predstavljati alternativu za aluminijum oksid i Florisil (magnezijum silikat). Kao i većina organohalogenih jedinjenja PBDE-i su otporni na kiseline. Zbog efikasnog uklanjanja organskih materija, sumporna kiselina se najčešće koristi u destruktivnoj metodi uklanjanja masti. Direktna adicija kiseline heksanskom ekstraktu je najjednostavnije rešenje; međutim, povezana je sa potrebom za sprovođenjem barem nekoliko tečno-tečnih ekstrakcija kao i centrifugiranja uzorka. Primena kolone ispunjene aktiviranim kiselim silica gelom može da eliminiše problem formiranja emulzije, što je uobičajena pojava kod tečno-tečne ekstrakcije. U cilju povećanja efikasnosti procesa prečišćavanja, kiseli silica gel se koristi u kombinaciji sa neutralnim ili alkalnim silica gelom.

Zbog veće polarnosti u odnosu na druge organohalogene zagađivače, kao što su PCB i PCDD/FS, PBDE-i mogu biti izolovani iz uzorka pomoću frakcionog prečišćavanja ekstrakta koji sadrži PBDE. Kroz kolonu ispunjenom silica gelom se propušta ekstrakt, nakon čega se eluira sa heksanom da bi se odstranila PCB jedinjenja i smešom heksan/dihlormetan ili heksan/dietil eter pri čemu se spiraju polarniji PBDE-ovi. Frakciono prečišćavanje jedino ne odgovara kongeneru BDE 209 koji se spira još u prvoj frakciji zajedno sa PCB-ima.

Automatizovana čvrsto fazna ekstrakcija i koncentracija u jednom koraku (Fluid management system – FMS) je automatizovani proces za čvrsto faznu ekstrakciju koji omogućava sveobuhvatno prečišćavanje uzorka. Sastoji se od tri povezane kolone: multislojni silica gel, aluminijum oksid i aktivni ugalj (Slika 2.21).



Slika 2.21. Fluid management system – FMS

Prvi korak prečišćavanja je eluiranje jedinjenja koji prelaze od kolone sa silika gelom na koloni sa aluminijum oksidom, korištenjem 20% rastvora dihlorometana u heksanu. Sakupljena frakcija sadrži manje polarna PCB jedinjenja. Jedinjenja koja se nalaze u koloni ispunjenom aluminijum oksidom se eluiraju sa rastvorom od 50% dihlorometana u heksanu. Kolona ispunjena aktivnim ugljenom, koji zaustavlja dioksine i PCB-ekoji nemaju Cl atome na "orto" pozicije, eluira se pomoću 100% dihlorometana. Kolona ispunjena aktivnim ugljem predstavlja barijeru molekulima većim od PBDE molekula.

### 2.9.3. Instrumentalne metode

Instrumentalna metoda koja se najčešće koristi kod PBDE analize je GC-MS ili GC-ECD (GC - electron-capture detection). Princip gasno hromatografske analize se zasniva na principu kretanja smeše analita (nošene gasom nosačem) kroz kolonu u kojoj dolazi do razdvajanja smeše nana komponente u zavisnosti od njihovih fizičkih i hemijskih osobina. Identifikacija komponenti smeše se vrši na osnovu retencionog vremena (vreme zadržavanja svake komponente na stacionarnoj fazi). Na kraju kolone je detektor koji registruje odvojene komponente i prevodi ih u električne signale koje prikazuje u vidu hromatograma. Brzina prolaska uzorka kroz kolonu se određuje temperaturom kolone u peći i podešavanjem protoka nosećeg gasa (flow rate).

Optimizacija metode se odnosi na pravilni izbor parametara instrumenta kao što su: tip i dužina kolone, temperatura injektovanja (koja ne sme da bude preko 300 °C), temperatura detektora, temperaturni program kolone ( $T < 300^{\circ}\text{C}$ ), tip gasa nosača, tip detektora (ECD obezbeđuje nizak limit detekcije).

Injektiranje uzoraka u GC sistem je važan i presudan korak za precizno i optimalno određivanje jedinjenja sa relativno visokim tačkama ključanja kao što su PBDE-i. Tri najčešće tehnike ubrizgavanja za analizu PBDE-a su split/splitless injekcija, ubrizgavanje na kolonu i injekcija sa programiranim temperaturnim isparavanjem (programmable temperature vaporization –PTV). Sve tri metode imaju prednosti i nedostatke prvenstveno u odnosu na cenu, dostupnosti, i granice detekcije. Split / splitless injekcija se najviše koristi, i ima mogućnost analiziranja prljavih uzoraka. Međutim, ova metoda može biti ograničena malim injektiranim količinama (1–3  $\mu\text{L}$ ) i visokim temperaturama ubrizgavanja (250–300 °C). Tokom split/splitless injekcije analiti odmah isparavaju u inletu i prenose se na kolonu u gasnoj fazi. U nekim slučajevima, visoka temperatura u inletu može dovesti do termalne degradacije i diskriminacije PBDE-a veće molekulske težine, posebno to je slučaj kod BDE 209.

Sistem za injektiranje na kolonu približno isto košta kao i split/splitless injektor, mnogo je jednostavniji dizajn, eliminiše se problem termalne degradacije uzorka ali javlja se problem zbog mogućnosti onečišćavanja uzorka. Injektovane zapremine su kao i kod split/splitless jako male, oko 1–2  $\mu\text{l}$ .

PTV inleti su postali jako popularni u zadnje vreme i to najviše zbog mogućnosti ubrizgavanja veće količine uzorka, od oko 125  $\mu\text{l}$  što omogućava niži limit detekcije, pa može da se iskoristi pri određivanju jako niske koncentracije PBDE-a. Jedini problem kod PTV detektora je potreba za njihovu optimizaciju pre analize.

#### 2.9.4. Selekcija kolone

Sledeći korak u analizu PBDE-a je izabrati kolonu koja ima najveću senzitivnost za najkraće vreme. Pri izboru treba voditi računa o stacionarnoj fazi (polarnosti), dužini kolone, debljini filma i unutrašnjeg dijametra. Postoje tri osnovna tipa kapilarnih kolona (Slika 2.22):

- WCOT- “Wall-coated open tubular”
- PLOT – “Porous-layer open tubular column”
- SCOT – “Support coated open tubular”



Slika 2.22. Šematski prikaz kapilarnih kolona

WCOT – kapilarna kolona predstavlja cev sa slojem stacionarne faze (debljina od 0,05–3  $\mu\text{m}$ ) nanetom na unutrašnji zid kapilarne cevi. SCOT – kapilara je cev sa tankim slojem ( $\approx 30 \mu\text{m}$ ) inertnog nosača (dijatomska zemlja) na unutrašnjem zidu cevi. Ovakva kolona sadrži mnogo više stacionarne faze što znači veći kapacitet kolone (podnosi veće količine analita). PLOT kolone se obično koriste za razdvajanje malih molekula kao što su gasovi, laki ugljovodonici, i isparljiva sumporna jedinjenja. Kod PLOT kolona unutrašnji sloj je pokriven česticama čvrste stacionarne faze. Jedina razlika između SCOT i PLOT je u tome što PLOT nema tečnu stacionarnu fazu. Kolone se prave od čelika, aluminjuma, plastike, (WCOT), ili od stakla (FSOT). Staklo je specijalno prečišćeno tako da su metalni oksidi u tragovima. Nanošenjem poliamidnog sloja (Slika 2.23) na spoljašnjem zidu kapilarne cevi, kolona dobija mehaničku otpornost i fleksibilnost. Prečnici kapilarnih kolona su od 150 do 530  $\mu\text{m}$ . Što je manji prečnik kolone manje su količine uzorka koje može da primi. Klasifikacija kapilarnih kolona u zavisnosti od veličine dijametara je prikazana u Tabeli 2.8.

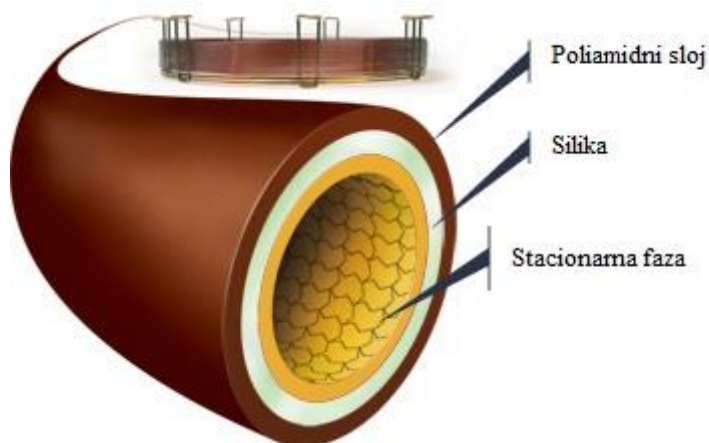
Tabela 2.8. Klasifikacija kapilarnih kolona u odnosu na veličine dijametara

Tip kolone	Dijametar, mm	Dijametar standardne komercijalne kolone, mm	Maksimalni protok, ml/min
Mega otvor (Megabore)	$\geq 0,5$	0,53	$\geq 660$



Široki otvor (Wide bore)	$\geq 0,3$ do $< 0,5$	0,32 do 0,45	$\geq 85$ do $< 660$
Uski otvor (Narrow bore)	$\geq 0,2$ do $< 0,3$	0,20; 0,25 i 0,28	$\geq 17$ do $< 85$
Mikro otvor (Micro bore)	$\geq 0,1$ do $< 0,2$	0,10; 0,15 i 0,18	$\geq 1$ do $< 17$
Submikro otvor (Submicrobore)	$< 0,1$	Različite veličine	$< 1$

U odnosu na PBDE kongenere najveća osetljivost kolone je primećena kod kratke (10-15 m), nepolarne kolone (DB5) sa tankom stacionarnom fazom (0,1  $\mu\text{m}$ ). Najveći deo GC/MS metoda koje se koriste za kvantifikaciju PBDE-a koriste 60 metarsku kolonu, da bi se povećala rezoluciona moć. Duge kolone nisu pogodne za visokobromovane PBDE, zbog dugog zadržavanja analita na koloni i degradacija visoko bromovanih kongenera (hepta-BDE, octa-BDE, nona-BDE i deca-BDE).



Slika 2.23. Presek kapilarne kolone koja se koristi u gasnoj hromatografiji

## 2.10. Validacija metode

Savremena analitička praksa podrazumeva validaciju svake primenjene metode. Validacija je postupak kojim se dokazuje da metoda služi svrsi kojoj je namenjena, a zahteva je i zakonska regulativa i analitička profesija. Validaciju treba sprovesti:

- ❖ pri razvoju i uvođenju nove metode;
- ❖ pri promeni bilo kojeg dela analitičke metode koja je već bila validirana:
  - promena postojeće metode

- poboljšanje i prilagođavanje postojeće metode
- prenošenje metode u drugu laboratoriju
- prenošenje metode na drugi instrument
- promene u sintezi glavne komponente, sastavu gotovog proizvoda ili analitičkom postupku.

Određuju se sledeći parametri validacije:

- ❖ granica detekcije, odnosno limit detekcije (eng. “limit of detection, LOD);
- ❖ granica kvantifikacije, odnosno limit kvantifikacije (eng. “limit of quantification, LOQ);
- ❖ linearnost;
- ❖ tačnost;
- ❖ preciznost – ponovljivost;
- ❖ robusnost;
- ❖ selektivnost.

#### *2.10.1. Limit detekcije*

Limit detekcije ili granica detekcije je najniža koncentracija analita u uzorku koja se može detektovati ali nije neophodno kvantitativno određivanje tačne vrednosti. Postoje nekoliko načina određivanja limita detekcije u zavisnosti od toga da li je primenjena metoda instrumentalna ili nije.

#### *Vizuelna procena*

Kod neinstrumentalnih metoda koristi se vizuelna procena. Limit detekcije se određuje analizom uzoraka u kojima se nalazi analit sa poznatom koncentracijom i utvrđivanjem minimalne koncentracije na kojoj se analit može pouzdano detektovati.

#### *Odnos signal/šum bazne linije*

Kod instrumentalnih metoda koristi se odnos između signala i šuma bazne linije. Taj odnos se određuje upoređivanjem izmerenog signala analita sa minimalnom koncentracijom i signala slepe probe i određivanjem minimalne koncentracije pri kojoj analit može biti pouzdano detektovan. Prihvatljiv odnos signal:šum za pouzdano određivanje limita detekcije je 3:1.

Limit detekcije (LOD) može da se odredi pomoću sledećeg izraza:

$$\text{LOD} = \frac{3 \times \sigma}{S} \quad (\text{Formula 3})$$

$\sigma$  je standardna devijacija odgovora,

$S$  je nagib kalibracione krive (slope)

Standardna devijacija se može odrediti analizom nekoliko slepih proba ili odgovora uzoraka koji sadrže analit sa niskom koncentracijom koja je u granicama limite detekcije.

### *2.10.2. Limit kvantifikacije*

Limit kvantifikacije ili granica kvantifikacije (LOQ) analitičke metode je najniža koncentracija analita koja se može kvantitativno odrediti sa određenom preciznošću i tačnošću. Koristi se kod kvantitativnih analiza niskih koncentracija analita kao i pri utvrđivanju nečistoća ili proizvoda degradacije. Kao i kod LOD postoje nekoliko načina određivanja u zavisnosti od toga da li se koristi instrumentalna ili neinstrumentalna metoda.

#### Vizuelna procena

Vizuelna procena LOQ se koristi kod neinstrumentalnih metoda. Limit kvantifikacije se određuje analizom uzoraka u kojima se nalazi analit sa poznatom koncentracijom i utvrđivanjem minimalne koncentracije na kojem se analit može pouzdano detektovati.

#### Odnos signal/šum bazne linije

Odnos između signala i šuma bazne linije se određuje upoređivanjem izmerenog signala analita sa poznatom minimalnom koncentracijom i signala slepe probe i određivanjem minimalne koncentracije pri kojoj analit može biti pouzdano detektovan. Prihvatljiv odnos signal:šum za pouzdano određivanje limita detekcije je 10:1.

LOQ se može odrediti pomoću sledećeg izraza:

$$\text{LOQ} = \frac{10 \times \sigma}{S} \quad (\text{Formula 4})$$

$\sigma$  je standardna devijacija odgovora slepe probe ili analita sa koncentracijom u granicama LOQ,

$S$  je nagib kalibracione krive.

### *2.10.3. Linearnost*

Linearnost analitičkog metoda je njegova sposobnost da rezultate analize koje su proporcionalne koncentraciji analita u uzorku. Linearnost se može oceniti vizuelnim pregledom grafika na kojem je predstavljena zavisnost odgovora instrumenta od koncentracije analita. Ukoliko postoji linearni odnos potrebno je uraditi statističku analizu odnosno regresionu analizu.

Linearnost se procenjuje na osnovu koeficijenta korelacije i značajnosti odsečka na ordinati. Koeficijent korelacije ( $r$ ) predstavlja stepen rasipanja tačaka oko idealne prave i mora imati vrednost  $\geq 0,9990$ . Odsečak  $b$  treba što manje da odstupa od nule (prihvatljivo je  $\pm 2\%$ ), a svako veće odstupanje ukazuje na postojanje interferencija. Značajnost odsečka procenjuje se Studentovim  $t$ -testom. Interval između gornje i donje koncentracije ispitivane supstance (uključujući i te vrednosti) unutar koga je metoda linearna predstavlja opseg linearnosti.

Za procenu linearnosti treba koristiti najmanje 5 koncentracija analita.

### *2.10.4. Tačnost*

Tačnost je mera usaglašenosti eksperimentalno dobijenih rezultata predloženom metodom sa pravim ili prihvaćenim referentnim vrednostima. Procena tačnosti ili recovery se određuje primenom izabrane metode na slepu probu dodavanjem poznate koncentracije ispitivanog analita i to u opsegu od 50% do 150% u odnosu na propisanu koncentraciju. Pripremaju se tri koncentracije sa po najmanje tri ponavljanja za svaku koncentraciju. Izabranom metodom analiziraju se slepe probe i od dobijenih rezultata izračunava se tzv. recovery vrednost prema sledećem izrazu:

$$\text{Recovery \%} = \frac{x_i}{\mu_i} \quad (\text{Formula 5})$$

U gornjem izrazu  $x_i$  je ekperimentalno dobijena koncentracija analita, a

$\mu_i$  je poznata koncentracija analita dodata u probi

Prihvatljiva recovery vrednost je između 90% i 110% od teoretske vrednosti.

#### *2.10.5. Preciznost – ponovljivost*

Preciznost se definiše kao sposobnost istog analitičara da pod istim uslovima analize istog uzorka u više ponavljanja dobije rezultate čija razlika mora biti u dozvoljenim granicama. Za procenu preciznosti izabrane metode priprema se rastvor sa poznatom koncentracijom analita i analizira se u najmanje tri ponavljanja. Izražava se preko relativne standardne devijacije, RSD.

#### *2.10.6. Robusnost*

Robusnost je mera sposobnosti analitičkog metoda da se odupre malim i namernim promenama u parametrima metode. Robusnost daje indikaciju pouzdanosti analitičke metode. Parametri se mogu menjati pojedinačno ili u grupama i na osnovu dobijenih rezultata se može pretpostaviti koji parametar ima veći uticaj na rezultate. Na taj način analitičar može odrediti koji parametri moraju strogo da se kontrolišu tokom analize.

#### *2.10.7. Selektivnost*

Selektivnost analitičke metode dolazi do izražaja već u procesu pripreme, ekstrakcije i prečišćavanja uzorka. Kada je neophodno izabrati pravi odnos uslova ekstrakcije i prečišćavanja koji će omogućiti izdvajanje samo ciljanog analita uz minimalan prinos interferirajućih supstanci iz uzorka. Selektivnost se takođe obezbeđuje primenom odgovarajuće hromatografske kolone u kojoj će se izvesti efikasno razdvajanje svih komponenti ekstrakta i izborom selektivnog detektora koji će imati minimalan odgovor na interference a maksimalan na analite od interesa. Dobar primer je da se za detekciju organo-azotnih jedinjenja koristi N-P (azot/fosforni) detektor koji registruje samo organska jedinjenja azota i fosfora.

## 2.11. Hemometrijska optimizacija metode

Postoje dva načina optimizacije eksperimentalnih uslova: klasični (tradicionalni) i hemometrijski (planirani). Tradicionalni pristup bi bio da se koristi optimizacija jednog faktora dok su drugi faktori fiksirani na određenu vrednost. Iako ovaj pristup se najčešće koristi u analitičkim laboratorijama, postoje određeni nedostaci. Prvo, ne testiraju se sve kombinacije faktora i drugo, nemoguće je otkriti da li postoje bilo kakve interakcije između faktora.

Hemometrija je hemijski disciplina koja koristi matematičke i statističke algoritme za dizajniranje optimalnih eksperimentalnih procedura (D. L. Massart). Analizom hemijskih podataka dobijaju se odgovarajuće hemijske informacije o hemijskim sistemima.

Hemometrijske tehnike imaju nekoliko važnih prednosti u odnosu na jednosmernu optimizaciju kod analitičkih metoda, uključujući relativno nisku cenu, smanjeni broj eksperimenata i mogućnosti procene interakcije između varijabli. Neke hemometrijske tehnike omogućavaju izbor optimalnih eksperimentalnih uslova i pomažu da se izbegnu greške prilikom optimizacije. Jedan od ovih pristupa je teorija eksperimentalnog dizajna.

### 2.11.1. Eksperimentalni dizajn

Eksperimentalni dizajn je moćan hemometrijski alat za optimizaciju procesa koji se koristi za sistematsko ispitivanje različitih vrsta problema. Očekuje se da će, ako se izvode eksperimenti slučajno (slučajnim izborom varijabli), dobijeni rezultat, najčešće, zavisiti od iskustva osobe koja ih obavlja. Stoga je neophodno planirati eksperimente i razumno je pretpostaviti da ishod eksperimenta zavisi od eksperimentalnih uslova. To znači da se rezultat može opisati kao funkcija bazirana na eksperimentalnoj varijabli,  $y = f(x)$ . Izbor nivoa faktora je najvažniji u dizajnu.

Faktorski dizajnirane eksperimente označavamo sa  $L^k$ . To znaci da imamo kombinacije za  $L$  nivoa i  $k$  faktora. U eksperimentalnom dizajnu se koriste kodirane varijable. Na primer, eksperimentalni dizajn koji zahteva samo dve vrednosti promenljivih faktora se obično daje kao serija +1 i -1. Eksperimentalni prostor je definisan unutar tih parametara (Lundstedt et al., 1998).

Eksperimentalni dizajn se koristi podjednako u prirodnim, tehničkim i u društvenim naukama. Ovo interesovanje za dizajn eksperimenata je dovelo do mnogih novih istraživanja na ovu temu. Postoje mnogi naučni radovi u kojima se eksperimentalni dizajn koristi za optimizaciju uslova u različitim oblastima kao što su: analitička hemija (Ferreira et al., 2007; Bezerra et al., 2008), organska hemija (Marengo et al., 1998), farmacija (Aybaster et al., 2014), forenzička toksikologija (Costa et al., 2010), hemija životne sredine (Calao et al., 2014), nano materijali (Xu et al., 2009) itd.

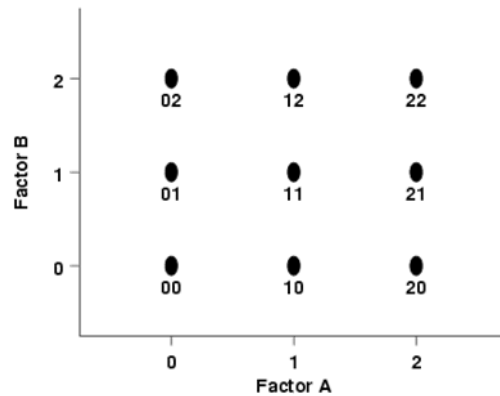
Eksperimentalni dizajn omogućava analitičaru kontrolu faktora koji se smatraju važnim u karakterizaciji ili objašnjavaju promenljive veličine u eksperimentu. DOE (design of experiment) uključuje modeliranje koristeći empirijske funkcije, bez potrebe za detaljnim poznavanjem osnovnih fizičko-hemijskih svojstava sistema. Za tu svrhu izvode se brojni eksperimenti u cilju procene uticaja odabranih faktora na određenu pojavu.

$3^k$  je dizajn na tri nivoa. To znači da se  $k$  faktori menjaju na 3 nivoa. Oni se (obično) nazivaju niskim, srednjim i visokim nivoima. Ovi nivoi su numerički izraženi kao 0, 1, i 2 ili -1, 0, i +1.

U ovoj doktorskoj disertaciji koriscen je  $3^2$  dizajn gde se 2 faktora menjaju na tri nivoa (Slika 2.24). Funkcija koja je bila korištena za modelovanje  $3^2$  faktorskog dizajna je:

$$y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_{12}X_1X_2 \quad (\text{Formula 6})$$

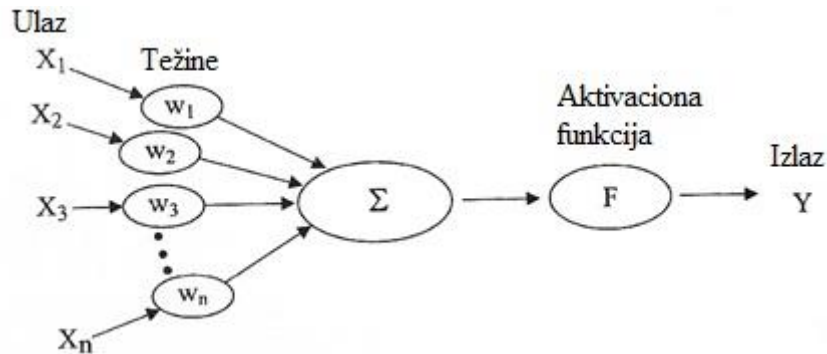
gde su  $X_1$  i  $X_2$  kodirane promenljive za dva faktora,  $b_0$  srednja vrednost odgovora svih eksperimenata;  $b_1$  i  $b_2$  su koeficijenti koji predstavljaju uticaj različitih faktora ( $X_1$ ,  $X_2$ );  $b_{12}$  je koeficijent koji predstavlja binarnu interakciju između faktora.



Slika 2.24. Šema  $3^2$  dizajna

### 2.11.2. Samoorganizovane mape

Veštačka neuronska mreža (VNM) je metoda veštačke inteligencije koja oponaša funkcionisanje ljudskog mozga. Zasniva se na paralelnoj obradi podataka. Osnovi element ove metode je veštački neuron koji poseduje neke od funkcija biološkog neurona, tj. nervne ćelije. Veštački neuron, koji se još naziva i procesnim elementom, ima više ulaza i jedan izlaz (Slika 2.25).



Slika 2.25. Šematski prikaz procesnog elementa

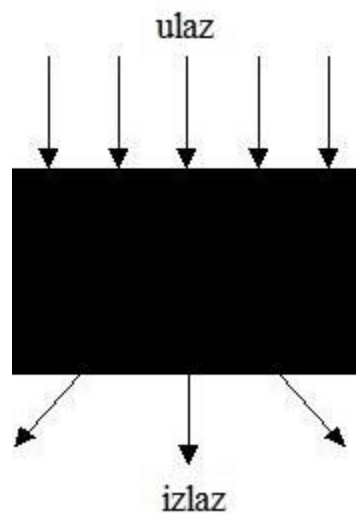
Na osnovu ulaznih veličina  $X_1, X_2, \dots, X_n$  i  $w_1, w_2, \dots, w_n$  izračunava se vrednost ulazne funkcije. Težine predstavljaju jačinu povezanosti što odgovara jačini biološke sinaptičke veze. Izlaz se dobija na osnovu jednakosti (?)

$$Y = F(\sum_k X_k w_k) \quad (\text{Formula 7})$$



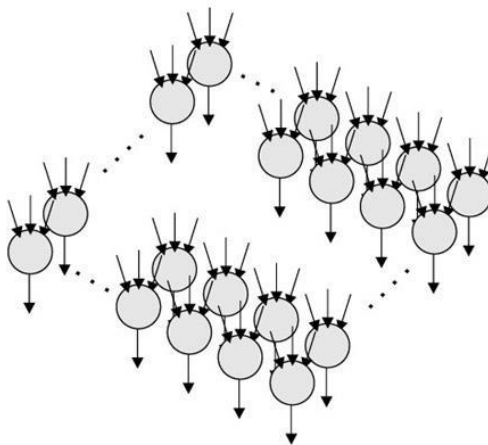
Više neurona koji su međusobno povezani i čiji parametri mogu da se podešavaju čine neuronsku mrežu. Veze između neurona mogu biti sa povratnim spregama ili bez njih. Mreža je adaptirana i u opštem slučaju može da ima  $n$  ulaza i  $m$  izlaza (Slika 2.25). Veštačka neuronska mreža se može predstaviti kao crna kutija koja sa jedne strane prima podatke koje obrađuje, a sa druge strane daje jedan ili više izlaznih podataka, kao rezultat procesa koji se odvija u unutrašnjosti „kutije“ (Slika 2.26).

Ulazni podaci mogu biti najraznovrsnijeg tipa: medicinski, ekonomski, biološki, hemijski itd. VNM se jako često koriste u hemijskoj laboratoriji u cilju analize podataka, kada je potrebno naći međusobnu zavisnost eksperimentalno dobijenih veličina analiziranih parametara ili u slučaju kada je potrebno da se vidi da li postoji nekakvo grupisanje u podacima.



Slika 2.26. Šematski prikaz veštačke neuronske mreže (crna kutija)

Jedan tip VNM-a koji omogućava analizu grupisanih podataka su i samoorganizovane mape (SOM). One su verovatno, po svojoj konstrukciji najbliže biološkim neuronskim mrežama. SOM se koriste za mapiranje multidimenzionalnih podataka na sloju koji sadrži međusobno povezane neurone koji su često postavljeni u dvodimenzionalnom i trodimenzionalnom prostoru. Na takav način se originalni podaci komprimiraju (preslikavaju). Kompresija se može smatrati procesom prevođenja multidimenzionalnog prostora u prostor sa mnogo manjim dimenzijama pri čemu je cilj ostvarivanje što veće kompresije podataka sa minimalnim gubitkom informacija.

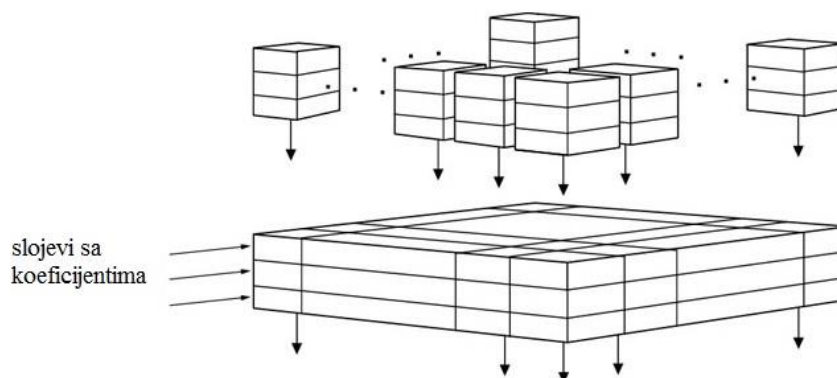


Slika 2.27. Izgled dvodimenzionalne samoorganizovane mape

Godine 1982. Teuvo Kohonen je predložio jako interesantan koncept SOM-a (Kohonen, 2001). Smatralo se da se u toku kompresije podataka dvodimenzionalne mape održava topologija višedimenzionalnog prostora. Koncept topologije predstavlja glavnu karakteristiku zbog koje se koristi ovaj tip VNM-a. Velika prednost ovog algoritma je u tome što se dobijeni rezultati lako vizuelizuju.

SOM su najčešće izgrađeni od jednodimenzionalnog ili dvodimenzionalnog vektora u čijim ćelijama su smešteni neuroni. Svakom neuronu odgovara vektor čija dužina je jednaka broju ulaznih promenljivih veličina. SOM poseduju jedan sloj neurona sa tačno definisanom topologijom, što znači da svaki neuron ima tačno definisani broj prvih najbližih suseda, drugih najbližih suseda itd. Sa matematičkog gledišta prirodnije je neurone predstaviti u obliku kolona (Slika 2.28).

U Kohonen-ovom konceptu neuronskih mreža, topološke veze između neurona u mapi omogućavaju da različiti delovi mreže obrađuju različite signale. SOM preslikavaju ulazne podatke na taj način što slični signali aktiviraju topološki bliske neurone. Zbog toga se može reći da se pomoću ovakvog tipa obrade ulaznih podataka, postiže grupisanje sličnih signala u neuronima koji su topološki bliski. Zbog specifične arhitekture koje SOM poseduju, izlazni rezultati koji se dobijaju nemaju kvantitativni značaj. Jedina informacija koja se od njih dobija je topološko lociranje neurona zbog karakteristika ranije opisanog kriterijuma, dok, apsolutna vrednost dobijenog signala nije jako bitna (Kohonen, 1990).



Slika 2.28. SOM neuroni mogu biti predstavljeni u obliku paralelopipeda smeštenih u kolonama (gore). Ulazni podaci dolaze „sa strane“ do svih neurona istovremeno. Šematski neuroni (mali paralelopipedi) mogu biti spakovani u većim paralelopipedima u kojima su oni predstavljeni kao kolone (dole).

## 2.12. Radna hipoteza

Na osnov podataka iz literature i cilja ove doktorske disertacije, definisane su osnovne polazne pretpostavke:

- Na osnovu strukturnih, fizičkih i hemijskih karakteristika PBDE-a, mogu se optimizovati eksperimentalni uslovi za njihovu ekstrakciju iz zemljišta i instrumentalni uslovi analize da bi se dobilo najbolje razdvajanje kongenera iz standardnog miksa i najbolji prinos ekstrakcije.
- Primenom čvrsto-fazne ekstrakcije i gasne hromatografije mogu se detektovati koncentracije PBDE-a manje od  $0.001 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .
- PBDE kongeneri su prisutni u zemljištu potencijalno kontaminiranih lokacija.

### 3. ISTRAŽIVAČKI EKSPERIMENTALNI DEO

Da bi se u potpunosti zadovoljili definisani ciljevi istraživanja u okviru praktičnog dela istraživanja su:

- ekstrahovani dodati (spajkovani) PBDE kongeneri iz standardnog zemljišta u strogo kontrolisanim uslovima ekstrakcije;
- određen je prinos ekstrakcije;
- urađena je hemometrijska analiza podataka i definisana je funkcija modela za određivanje optimalnih uslova ekstrakcije PBDE-a iz zemljišta;
- na bazi podataka iz literature izabrane su potencijalno kontaminirane lokacije PBDE- ovima;
- uzorkovano je zemljište sa 24 lokacija u Vojvodini:
  - 19 uzoraka sa javnih deponija
  - 1 uzorak sa divlje deponije
  - 2 uzorka sa bivše ranžirne stanice
  - 1 uzorak sa auto otpada
  - 1 uzorak sa otpada za sekundarne sirovine
- urađena je analiza uzorkovanog zemljišta i određen mehanički sastav i osnovna hemijska svojstva;
- primenjena je optimizovana metoda za određivanje PBDE-a na uzorcima;
- urađena je analiza uzorkovanog zemljišta na prisustvo teških metala;
- urađena je analiza dobijenih rezultata.

#### 3.1. Materijal i metod rada

Razvoj analitičkih metoda za analizu PBDE-a je komplikovan zbog kompleksnosti matriksa životne sredine i zbog najčešće niskih koncentracija ciljnih jedinjenja. U osnovi, PBDE se ekstrahuju iz uzorka, a ekstrakt se zatim prečisti i koncentriše pre konačne analize. Postoje različite tehnike priprema uzorka, ekstrakcije i prečišćavanja koje su opisane u datom pregledu literature u ovom radu. U tekstu koji sledi biće opisan metod rada korišten za realizovanje cilja ove doktorske disertacije.

### 3.1.1. Hemijski reagensi, standardni rastvori i oprema

Heksan (kataloški broj: 363242.1612) i dihlorometan (kataloški broj: 361254.1612) za UV, IR, HPLC, ACS bili su nabavljeni od proizvođača Panreac (AppliChem, Germany). Silica gel 60 (Davisil grade 636, 35-60 mesh, kataloški broj 236802) i alumina (activated, neutral, Brockmann I, 58 Å, kataloški broj 199974) od Sigma Aldrich i SPE kolone (kataloški broj: 54222-U) od proizvođača Supelco su bili korišćen za prečišćavanje ekstrakta. Silica gel je aktiviran na 190 °C u trajanju od 24 časa. Kiseli silika gel je pripremljen kombinovanjem koncentrovane sumporne kiseline (30 ml) sa aktiviranim neutralnim silika gelom (50 g). Standardni rastvor PBDE-a (8 kongenera od primarnog interesa) su bili nabavljeni od proizvođača Accu Standard.

Za analizu sadržaja PCB kongenera u potencijalno kontaminiranom zemljištu korištene su sledeće hemikalije: Metanol, HPLC čistoće (Sigma Aldrich, kat. br. SZBB343SV); Aceton, HPLC čistoće (J.T.Baker, kat. br. 1030900016); Heksan, HPLC čistoće (Sigma Aldrich, kat. br. SZBA246S); Silika gel (Sigma Aldrich, Grade 923, kat. br. 214477); Dietiletar, HPLC čistoće (J.T.Baker, kat. br. 0817704002) i standard mix PCB 3 (Dr. Ehrenstorfer kat. br. 20030300).

Za analizu sadržaja teških metala u zemljištu su korišteni sledeći reagensi: HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, standardni rastvori Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Pb i Zn (1000 mg·dm<sup>-3</sup>). Sve hemikalije su bile ekstra čistoće za analizu tragova elemenata (J.T. Baker, SAD, Instra). Za sva razređenja korištena je ultra čista voda (ultra pure) iz Easi Pure sistema. Radni rastvori su bili pripremljeni svakodnevno razblaživanjem standardnih rastvora sa 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> azotne kiseline.

Od opreme korišćeni su: rotacioni vakum uparivač (Büchi), analitička vaga (Kern ABJ 120), vakum manifold (kataloški broj 57030-U, Supelco), gasni hromatograf Agilent 7890 B, sa CTCPAL semplerom za tečne i gasovite uzorke, sa EC detektorom, kapilarnom kolonom HP-5 (Agilent J&W GC Columns, kataloški broj 19091J-413, dužine 30 m x 0,30 mm x 0,25 µm). Gas nosač He, protok 30 ml·min<sup>-1</sup>, mejkup gas azot, protok 25 ml·min<sup>-1</sup>. Thermo scientific, ICAP 6500 Duo, sa Charged Injection Device (CID) detektorom, protok gasa u isparivaču od 0,7 l·min<sup>-1</sup> i protok gasa u plazmi od 12 l·min<sup>-1</sup>.

### 3.1.2. Optimizacija eksperimentalnih uslova analize

Optimizacija je rađena na dva načina: hemometrijski i klasično, a optimalni uslovi su primenjeni na realne uzorke.

Hemometrijska optimizacija je iskorištena za optimizaciju eksperimentalnih uslova ekstrakcije (prvi korak), a metoda prečišćavanja i instrumentalni parametri su optimizovani na klasičan način (treći korak):

- Prvi korak – ekstrakcija PBDE-a iz zemljišta u strogo kontrolisanim uslovima ekstrakcije u odnosu na vreme trajanja ekstrakcije, odnos rastvarača, kao i sastav smeše rastvarača za ekstrakciju
- Drugi korak - prečišćavanje ekstrakta
- Treći korak - instrumentalna analiza dobijenog ekstrakta. U ovom koraku su bili optimizovani uslovi rada instrumenta kao što su temperaturni program kolone, temperatura injektora i detektora.

#### *Prvi korak - ekstrakcija*

Da bi se odredio prinos reakcije (recovery), na 10 g referentnog zemljišta, uzetog sa poljoprivredne površine gde se ne očekuje pojava PBDE-ova, dodato je 50 µl standardnog PBDE rastvora sa koncentracijom od 2 µg ml<sup>-1</sup> za 2,4,4'-tribromodiphenyl ether (BDE 28), 2,2',4,4'-tetrabromodiphenyl ether (BDE 47), 2,2',4,4',5-pentabromodiphenyl ether (BDE 99), 2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether (BDE 100), 2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether (BDE 153), 2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether (BDE 154), 2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether (BDE 183) i 20 µg ml<sup>-1</sup> za Decabromodiphenyl ether (BDE 209). Posle intenzivnog mešanja u trajanju od 30 min spajkovano zemljište je prebačeno u čauru od filter papira.

Za ekstrakciju dodatih PBDE kongenera iz zemljišta korištena je USEPA 1614 Sokshlet ekstrakciona metoda. U cilju utvrđivanja najboljeg odnosa rastvarača i optimalnog vremena ekstrakcije, izvedeno je 9 eksperimenata uz korištenje tri različita odnosa rastvarača i tri vremenska perioda ekstrakcije (Tabela 3.1). Svaki eksperiment je ponovljen dva puta. Ista analitička procedura u tri ponavljanja je sprovedena i na matriksu zemljišta da bi se utvrdilo eventualno prisustvo PBDE-a.

Tabela 3.1. Šematski prikaz vrednosti optimizovanih eksperimentalnih parametara

Eksperiment	Heksan:Aceton, v/v	Vremetranje, h
1	1:1	12
2	2:1	12
3	3:1	12
4	1:1	18
5	2:1	18
6	3:1	18
7	1:1	24
8	2:1	24
9	3:1	24

Posle završetka ekstrakcije svi ekstrakti su bili koncentrovani do 2 ml pomoću rotacionog uparivača u prisustvu azota na temperaturi od 45 °C. Između svakog uparavanja kroz sistem je propuštana čista rastvarač (heksan) da bi se sprečila unakrsna kontaminacija ekstrakata.

#### *Drugi korak – prečišćavanje*

U zavisnosti od tipa matriksa korišćene su različite tehnike za prečišćavanje dobijenog ekstrakta. Zbog kompleksnog sastava zemljišta koristi se tehnika za prečišćavanje u nekoliko koraka:

#### Prečišćavanje silika gelom

Za prečišćavanje uzorka pomoću silika gela bio je korišten neutralni silika gel koji je bio aktiviran pomoću metilen hlorida na 180 °C u trajanju od 1 sat, kiseli silika gel (dobijen mešanjem 44 ml koncentrovane sumporne kiseline i 100 g aktiviranog silika

gela) i bazni silika gel(dobijen mešanjem 30 g 1 M natrijum hidroksida i 100 g aktiviranog silika gela). Staklene kolone sa prečnikom od 2,5 cm su bile pripremljene na sledeći način: 1 g neutralnog silika gela, 4 g baznog silika gela, 1 g neutralnog silika gela, 8 g kiselog silika gela, 2 g neutralnog silika gela, 4 g bezvodni natrijum sulfat. Kolone su oprane sa 50 ml heksana koji je bio odbačen. Naneti heksanski ekstrakt (2 ml) je bio eluiran sa 25 ml heksana (Slika 3.1) i dobijeni eluat je koncentrovan do 1 ml u rotacionom vakum uparivaču.

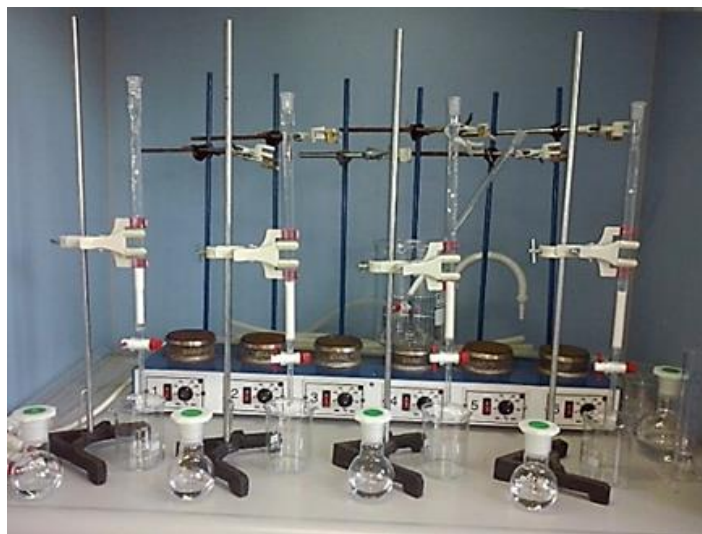


Slika 3.1. Prečišćavanje ekstrakta silika gelom na staklenim kolonama prečnika 2,5 cm

#### Prečišćavanje aluminijum oksidom

Sledeći korak je bio prečišćavanje pomoću aluminijum oksida. Staklene kolone prečnika od 1 cm bile su napunjene sa 6 g aktiviranog aluminijum oksida kroz koga su bili propušteni 30 ml heksana (Slika 3.2). Naneti heksanski ekstrakt je bio eluiran sa 15 ml heksana i dobijeni eluat je bio odbačen. PBDE-ovi sa kolone su bili eluirani sa 25 ml smeše metilen hlorida i heksana u odnosu 1:1. Dobijeni eluat je bio koncentrovan na 45 °C, pomoću rotacionog uparivača, do 2 ml i prebačen u vijal.





Slika 3.2. Prečišćavanje ekstrakta aluminijum oksidom

Da bi se proverio prinos ekstrakcije urađena je instrumentalna analiza na gasnom hromatografu sa prihvatom elektrona (GC-ECD). Radni uslovi hromatografa su preuzeti iz literature (Korc et al., 2014). Temperaturni program kolone je bio: 70 °C (1.7 min) – 30 °C min<sup>-1</sup> – 210 °C (0 min) – 5 °C min<sup>-1</sup> – 300 °C (28 min), a temperatura detektora na 330 °C. Posle urađene analize rezultata utvrđen je nezadovoljavajući prinos ekstrakcije od oko 23%. Zbog toga se pristupilo menjanju uslova ekstrakcije i uslova prečišćavanja. Da bi se videlo koja smeša rastvarača daje bolji prinos istovremeno su odrađene dve ekstrakcije pod istim uslovima sa različitim sastavom smeše. Jedan uzorak je bio ekstrahovan pomoću smeše heksan/acetone u odnosu 1:1, a drugi pomoću smeše heksan/dihlormetan u odnosu 1:1. Dobijeni prinos kod drugog uzorka je bio veći za 30% pa je zato odlučeno da se u daljem radu koristi smeša heksan/dihlormetan i da se ispita koji odnos rastvarača daje najbolje rezultate. Modifikovani su i uslovi prečišćavanja. Umesto staklene kolone korištene su SPE (solid phase extraction) kolone sa zapreminom rezervoara od 6 ml. Pre nego što je kolona bila iskorištena za prečišćavanje realnog (spajkovanog) uzorka, metoda je bila testirana na standardnom rastvoru (PBDE mix) sa koncentracijom od 0,1 µg ml<sup>-1</sup>. Bile su korištene dve SPE kolone (Slika 3.3) na način objavljen u istraživanju A. Kovacija i saradnika (Covaci et al., 2002) koji su dobili prinos između 81% i 103%.



Slika 3.3. Prečišćavanje ekstrakta pomoću SPE kolone

Prva kolona je bila napunjena sa 3 g kiselog silika gela (dobijenog mešanjem 30 ml koncentrovane sumporne kiseline i 50 g aktiviranog silika gela), a u drugoj višeslojnoj koloni je bilo 1 g aktiviranog aluminijum oksida, 0,5 g neutralnog silika gela i 1 g kiselog silika gela (odozdo nagore). Obe kolone su prvo oprane sa po 20 ml heksana. Nanet je ekstrakt na gornjoj koloni sa kiselim silika gelom. Eluat iz prve kolone je usmeren na drugu kolonu. Prva kolona je eluirana sa 15 ml heksana posle čega je odstranjena. Druga kolona je eluirana sa 15 ml heksana i sa 20 ml smeše heksan/dihlormetan (1:1). Ukupni eluat (50 ml) je koncentrovan do 1 ml u rotacionom uparivaču na temperaturi od 45 °C. Dobijeni eluat je prebačen u vijal i čuvan u frižideru do analize na GC-ECD.

#### *Treći korak – instrumentalna analiza*

Instrumentalna analiza je rađena na gasnom hromatografu Agilent 7890B sa ECD detektorom. Da bi se odredili najbolji uslovi za optimalno razdvajanje pikova prisutnih PBDE-ova u miksu urađena je analiza uzoraka sa poznatom koncentracijom ( $C(\text{PBDE}) = 0,1 \mu\text{g/ml}$ ) u nekoliko ponavljanja tokom kojih su korišteni različiti: temperaturni programi kolone, temperature injektora, detektora i odnos podele (split). (Tabela 3.2)

Tabela 3.2. Optimizacija instrumentalnih parametara

Proba	Temperaturni program kolone	Temperatura injektora	Temperatura detektora	Split
1	80°C (1,5 min), 45 °C/min do 140 °C (10 min), 5 °C/min do 310 °C (8 min)	300 °C	310 °C	100:1
2	80°C (1,8 min), 50 °C/min do 180 °C (0 min), 2 °C/min do 210 °C (0 min), 8 °C/min do 310 °C (5 min)	300 °C	310 °C	100:1
3-8	90°C (2 min), 50 °C/min do 220 °C (0 min), 5 °C/min do 300 °C (20 min)	220 °C 230 °C 240 °C 250 °C 300 °C	310 °C 300 °C	splitless
9 - 10	70°C (1,7 min), 30 °C/min do 210 °C (0 min), 5 °C/min do 300 °C (28 min)	250 °C 280 °C	300 °C 330 °C	splitless

Da bi se odredilo koji uslovi rada instrumenta daju najbolje razdvajanje prisutnih kongenera izračunat je faktor rezolucije ( $R_s$ ) (Formula 8) koji predstavlja mera razdvojenosti dva pika i njegova vrednost treba da bude veća od 1,2 da bi se moglo smatrati da su pikovi dobro razdvojeni.

$$R_s = \frac{2 \cdot (t_{RB} - t_{RA})}{W_A + W_B} \quad (\text{Formula 8})$$

Na osnovu faktora rezolucije (Tabela 3.3) najbolje razdvajanje PBDE kongenera i najveći prinos je dobijen pri injektovanju alikvota od 1 µl u splitless modu (splitless vreme od 0,75 min) i protoku od 60 ml/min. Temperatura injektora je bila 300 °C, detektora 310 °C, inicijalna temperatura kolone na 90 °C, 2.0 min, zagrejano do 220 °C sa brzinom od 50 °C min<sup>-1</sup>, nakon toga do 300 °C sa brzinom zagrevanja od 5 °C min<sup>-1</sup>, sa finalnim zadržavanjem od 20 min.

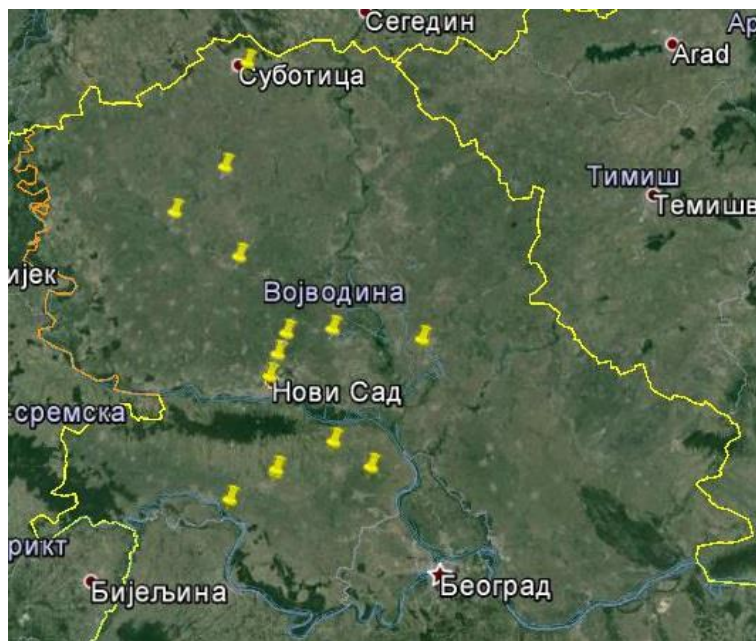
Tabela 3.3. Najbolje vrednosti faktora rezolucije BDE kongenera

BDE kongener	retenciono vreme	širina pika	R <sub>s</sub>
28	8,97	0,06	77,08
47	11,14	0,08	52,57
100	13,18	0,09	13,77
99	13,82	0,06	68,31
154	15,72	0,10	18,53
153	16,69	0,11	54,03
183	19,63	0,11	68,01
209	23,47	0,24	

### 3.1.3. Prikupljanje i priprema uzoraka

Na bazi podataka iz literature izabrane su potencijalno kontaminirane lokacije PBDE-ovima i PCB-ovima. Za analizu prisustva PBDE kongenera u zemljištu prikupljeno je ukupno 24 uzorka iz pet regiona na teritoriji Vojvodine (Slika 3.4) u periodu od maja do septembra 2015. godine. Uzorkovanje je obavljeno ašovom do dubine od 15-20 cm. Uzorci su uzimani sa 5 do 10 pojedinačnih mesta u zavisnosti od veličine lokacije, homogenisani su u posebnoj posudi i pakovani u platnene vreće za transport u laboratoriju.

„Kontaminirane lokacije jesu lokaliteti na kojima je potvrđeno prisustvo opasnih i štetnih materija uzrokovano ljudskom aktivnošću, u koncentracijama koje mogu izazvati značajan rizik po ljudsko zdravlje i životnu sredinu“. Na bazi toga izabrane su lokacije koje se koriste kao javne deponije i divlje deponije, stara ranžirna stanica, 1 auto servis i 1 lokacija za otkup i reciklažu sekundarnih sirovina. Lokacije i koordinate su prikazane u Tabeli 3.4.



Slika 3.4. Mapa Vojvodine sa obeleženim lokacijama uzorkovanja

Tabela 3.4. Lokacije prikupljenih uzoraka

Uzorci	Lokacija uzorka	Udaljenost od		Koordinate	
		naseljenog mesta (km)	obale potoka ili reke (km)	Sever	Istok
LI/1	Javna deponija Novi Sad (prijemna zona)	0,7	0,2	45°18'33''	19°50'22''
LI/2	Javna deponija Novi Sad (pored hale za tretman otpada)	0,7	0,2	45°18'33''	19°50'22''
LI/3	Javna deponija Novi Sad (segment 1)	0,7	0,2	45°18'33''	19°50'22''
LII/4	Ranžirna stanica Novi Sad 1	0	/	45°15'11''	19°48'39''
LII/5	Ranžirna stanica Novi Sad 2	0	/	45°15'11''	19°48'39''
LIII/6	Javna deponija Zrenjanin	1,7	1,5	45°21'10''	20°21'52''

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

LIV/7	Auto-otpad Žabalj	0		45°22'7''	20°4'59''
LV/8	Javna deponija Žabalj	1,6	2,5	45°22'33''	20°2'9''
LVI/9	Javna deponija Srbobran	7	0,1	45°36'58''	19°44'15''
LVII/10	Javna deponija Vrbas 1			45°33'49''	19°41'19''
LVII/11	Javna deponija Vrbas 2			45°33'49''	19°41'19''
LVIII/12	Javna deponija Kula	20	/	45°34'30''	19°38'54''
LIX/13	Javna deponija Crvenka	800		45°40'29''	19°26'20''
LX/14	Javna deponija Bačka Topola	1500		45°47'48''	19°37'2''
LXI/15	Javna deponija Subotica 1	600		45°49'36''	19°39'29''
LXI/16	Javna deponija Subotica 2	600		45°49'36''	19°39'29''
LXII/17	Javna deponija Irig	1000		45°1'22''	19°49'24''
LXIII/18	Divlja deponija Ruma	20		45°0'45''	19°50'42''
LXIV/19	Javna deponija Ruma	500		45°0'29''	19°50'38''
LXV/20	Javna deponija Stara Pazova 1	3500		45°1'38''	20°10'56''
LXV/21	Javna deponija Stara Pazova 2	3200		45°1'38''	20°10'56''
LXVI/22	Javna deponija Inđija	3000		45°5'18''	20°2'58''
LXVII/23	Regionalna deponija Srem - Mačva	1000		44°56'26''	19°41'03''
LXVIII/24	Stanica za otkup sekundarnih sirovina	50		-	-

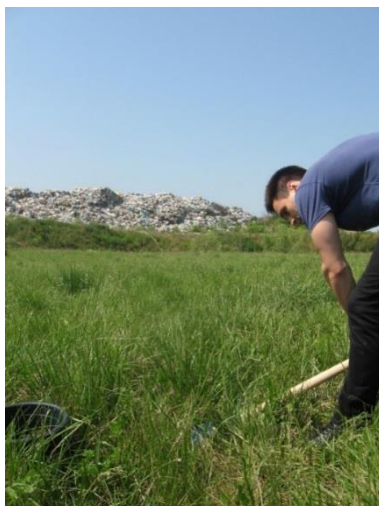
### *Opis lokacija*

**Lokacija I** - Javna deponija Novi Sad. Gradska deponija u Novom Sadu je kontrolisano i delimično sanirano smetlište. Na postojećoj lokaciji (Slika 3.5) se nalazi od 1963. godine ali je sistematsko popunjavanje deponije značajnijim količinama otpada počelo 1980. godine. Lokacija deponije u Novom Sadu nalazi se na udaljenosti od oko 200 metara od autoputa E75 Beograd – Novi Sad – Subotica i oko 200 metara od magistralnog puta Novi Sad – Temerin - Bečej. Deponija je udaljena oko 700 metara od početka naselnog dela grada i oko 6 km od centra Novog Sada. U neposrednoj blizini deponije nalazi se Svinjarev kanal i parcele obradivog zemljišta. Ceo kompleks deponije prostire se na 56 ha, od čega telo deponije zauzima oko 22 ha. Trenutno se na deponiji nalazi oko 2.000.000 m<sup>3</sup> otpada. Deponija se sastoji iz tri glavna polja: I, II i III polje koje je podeljeno na 2 dela a i b. Visina otpada na različitim delovima deponije je različita i kreće se u opsegu od 2,5 do 14 m (Regionalni plan upravljanja otpadom ... FTN, 2011).



Slika 3.5. Položaj Novosadske deponije i mesta uzorkovanja

Sa lokacije I su uzeta tri uzorka. Prvi uzorak LI/1 je uzet sa lokacije prijemne zone deponije (Slika 3.6). Deo deponije pored prijemne zone je i najstariji deo Novosadske deponije. Na tom delu se počelo sa odlaganjem otpada pre oko 30 godina, a sada se koristi kao prijemna zona.



Slika 3.6. Prijemna zona Novosadske deponije, uzorak LI/1

Drugi uzorak (LI/2) je uzet pored hale za separaciju otpada (Slika 3.7) gde se svakodnevno deo sakupljenih količina otpada obrađuje, dok se ostatak direktno vozi na deponovanje.



Slika 3.7. Hala za separaciju otpada na Novosadskoj deponiji

Treći uzorak LI/3 je uzet pored segmenta broj 1 koji je star od 5-10 god., prekriven inertnim materijalom, ograđen i trenutno se ne koristi za odlaganje novog otpada. (Slika 3.8)





Slika 3.8. Segment 1 Novosadske deponije

**Lokacija II** – Stara ranžirna stanica Novi Sad. Radionica za lokomotive poznata kao Stara ranžirna stanica ili Ložionica je smeštena u naseljenom gradskom području grada Novog Sada (Slika 3.9). Na toj lokaciji se nalazi još od 1912. godine kada je izgrađen objekat (ložionica) gde se obavljao servis parnih lokomotiva. Ima 22 koloseka koji su dugo bili korišteni za teretni saobraćaj. Danas se pomenuta lokacija koristi kao radionica za servis električnih i dizel lokomotiva, a na nekoliko koloseka su parkirani stari, neupotrebljivi vagoni.



Slika 3.9. Položaj Stare ranžirne stanice (Ložionice) Novi Sad i mesta uzorkovanja

Sa lokacije II uzeta su dva uzorka. Prvi uzorak (LII/1) je uzet pored koloseka na koji su pre 7-8 godina parkirani stari putnički vagoni (Slika 3.10), a drugi uzorak je uzet na drugom kraju lokacije II gde se nalaze stari putnički vagoni koji su odloženi tamo pre

4-5 god. Vagoni nisu u voznom stanju, a enterijer je jako oštećen (Slika 3.11). Tačan datum proizvodnje parkiranih vagona se ne zna, ali se pretpostavlja da su stari oko 30-40 godina.



Slika 3.10. Stari putnički vagon parkiran na lokaciji LII/4



Slika 3.11. Unutrašnjost vagona



Slika 3.12. Uzimanje uzorka sa lokacije LII/5

**Lokacija III** – Javna deponija Zrenjanin. Glavna deponija komunalnog otpada u Zrenjaninskoj opštini se nalazi na južnom kraju grada na 1,7 km udaljenosti od poslednjih kuća u naselju. Deponija je nepravilnog geometrijskog oblika, površine 6,71 ha (Slika 3.13 i 3.14). Procenjena prosečna visina odloženog otpada iznosi oko 4 m, na osnovu čega je računskim putem dobijeno, da se na ovoj deponiji nalazi približno 268 400 m<sup>3</sup> otpada. Deponija je delimično ograđena, a otpad je izmešan sa zemljom i prekriva se slojem inertnog materijala po potrebi, što stvara uslove da vazdušne struje i lokalne životinje raznose otpad po okolnom zemljištu. Na deponiji se uglavnom odlaže komunalni,

građevinski i neopasni medicinski otpad (Revizija regionalnog Plana upravljanja otpadom... FTN, 2011).



Slika 3.13. Položaj Zrenjaninske deponije i mesta uzorkovanja



Slika 3.14. Izgled Zrenjaninske deponije

Po obodu lokacije LIII uzeto je 6 uzoraka površinskog sloja zemljišta (do 20 cm), promešano kako bi se dobio reprezentativni uzorak i izdvojeno oko 500 g zemljišta za uzorak LIII/6.

**Lokacija IV** – Auto-servis (otpad) Žabalj. Na osnovu podataka iz literature (Salemis, 2015), očekuje se pojava PBDE-a u automobilskom enterijeru kod vozila proizvedenih pre 2006. godine. Zbog toga je izabrana i lokacija LIV (Slika 3.15) na kojoj pored toga što se obavlja servis automobile, prisutan je i auto- otpad (auto- karoserije i auto- delovi).

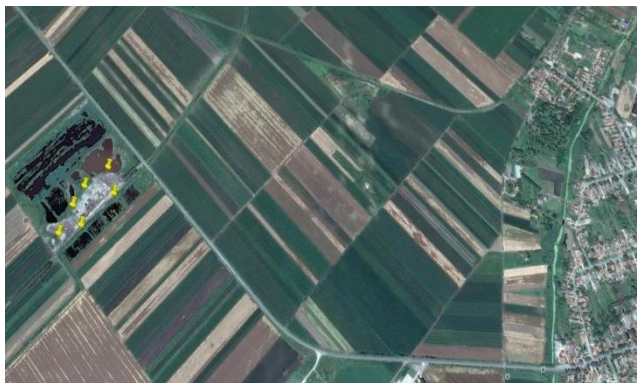


Slika 3.15. Auto-servis (otpad) u Žablju, uzorak LIV/7

Uzeti su uzorci na 5 mesta, homogenizovani su i izdvojeno je oko 500 g reprezentativnog uzorka LIV/7.

**Lokacija V** – Javna deponija Žabalj. Glavna deponija u opštini Žabalj je pozicionirana na zaravni pored puta Gospođinci – Žabalj na udaljenosti od 1,6 km zapadno od poslednjih kuća naselja Žabalj. Deponija je približno pravougaonog oblika i prostire se na površini od 2,42 ha (Slika 3.16). Procenjena prosečna visina otpada odloženog na ovoj deponiji iznosi 0,3 m na osnovu čega je izračunato da se na deponiji nalazi približno 7 260 m<sup>3</sup> otpada. Oko deponije nije postavljena zaštitna ograda, pa je omogućen neometan pristup svim licima koja vrše sakupljanje sekundarnih sirovina i drugim licima koja odlažu otpad, kao i životinjama koje raznose otpad po okolnom zemljištu. Usled nedostatka zaštitne ograde, kao i pokrivke inertnim materijalom, dolazi do raznošenja otpada usled dejstva vazdušnih struja. Na deponiji ne postoji kontrola odlaganja otpada, te se na lokaciji, pored komunalnog, može naći i životinjski i drugi otpad (Regionalni plan upravljanja otpadom...FTN , 2011). Povremeno dolazi do paljenja otpada (Slika 3.17) .

Reprezentativni uzorak je dobijen mešanjem 4 uzorka uzetih sa oboda deponije.



Slika 3.16. Položaj Javne deponije u Žablju i mesta uzorkovanja



Slika 3.17. Izgled Javne deponije u Žablju

**Lokacija VI** – Javna deponija Srbobran. Glavna deponija u Srbobranu je smeštena pored puta Srbobran – Feketić na udaljenosti od 7,1 km severozapadno od poslednjih kuća u naselju Srbobran (Slika 3.18). Deponija je približno pravougaonog oblika i prostire se na

površini od 1,01 ha, a procenjena prosečna visina nasutog sloja otpada iznosi 0,5 m. Na osnovu ovih vrednosti je izračunato da na ovoj lokaciji ima oko 5,050 m<sup>3</sup> otpada. Prostor koji zauzima glavna deponija nije ograđen, što omogućava neometan pristup licima koja vrše sakupljanje sekundarnih sirovina i lokalnim životinjama koje raznose otpad. Na deponiji ne postoji kontrola odlaganja otpada, te se među otpadom može naći i životinjski i klanični otpad, a što, takođe, omogućava odlaganje otpada na za to nepredviđena mesta, kao i odlaganje drugih vrsta otpada. Otpad se ne pokriva inertnim materijalom, usled čega se otpad raznosi po okolini zbog uticaja vazdušnih struja i raznih životinja. Deponija ne poseduje nikakve mere zaštite i sprečavanja zagađenja životne sredine kako u domenu procednih voda, tako i u domenu deponijskog gasa (Slika 3.19). Otpad se ne pokriva inertnim materijalom, već se samo gura u udolinu. Jedini oblik uređenja deponije predstavlja razastiranje otpada kako bi se lokacija bolje i duže mogla koristiti.

Reprezentativni uzorak je dobijen mešanjem 4 uzorka uzetih sa oboda deponije:



Slika 3.18. Položaj deponije u Srbobranu i mesta uzorkovanja



Slika 3.19. Prikaz nekontrolisanog odlaganja otpada na deponiji u Srbobranu

**Lokacija VII** – Javna deponija Vrbas. Glavna deponija u Vrbasu se nalazi istočno od grada na udaljenosti od 400 m od poslednjih kuća u naselju. Deponija je približno elipsoidnog oblika, prostire se na površini od 6,65 ha (Slika 3.20). Visina otpada na deponiji iznosi u proseku 1,5 m na osnovu čega se dobija da se na lokaciji deponije nalazi oko 99,750 m<sup>3</sup> otpada. Gradska deponija je locirana na zaravni van grada, pored puta Novi Sad – Vrbas. Deponija je izgrađena u neposrednoj blizini kanala, koji se spaja sa

Velikim bačkim kanalom, u koji se sakupljaju procedne vode sa deponije. Usled nepostojanja zaštitne ograde oko deponije omogućen je pristup životinjama koje raznose otpad po okolini. Na deponiji ne postoji kontrola odlaganja otpada, pa se na deponiji može naći i životinjski i klanični i druge vrste otpada, osim komunalnog. Otpad se povremeno prekriva inertnim materijalom što u nekoj meri umanjuje verovatnoću da ptice i druge životinje raznose otpad po okolini.

Sa lokacije VII uzeta su dva uzorka. Prvi uzorak (LVII/10) je uzet sa oboda glavnog dela deponije, drugi uzorak (LVII/11) je uzet na udaljenosti od oko 100 m od glavnog dela deponije gde se nalazi noviji deo deponije na koji se trenutno odlaže otpad (Slika 3.21 i 3.22).



Slika 3.20. Položaj Javne deponije u Vrbasu i mesta uzorkovanja



Slika 3.21. Stari deo deponije u Vrbasu, uzorak LVII/10



Slika 3.22. Noviji deo deponije u Vrbasu, uzorak LVII/11

**Lokacija VIII** – Javna deponija Kula. Deponija je udaljena 2 km od grada prema Vrbasu. Površina deponije iznosi 20,75 ha. Površina koju zauzima smetlište iznosi 6,50 ha. Na

deponiji se odlaže otpad iz gradskog naselja Kula i seoskog naselja Lipar. Deponija nije sanitarno uređena. Postoji problem raznošenja kesa i PET ambalaže po okolnim njivama zbog nepostojanja ograde. Na deponiji se vrši dnevno prepokrivanje i razastiranje otpada. Koristi se građevinski materijal za prekrivanje i zatrpavanje rupa. Povremeno dolazi do paljenja otpada (Slika 3.23).



Slika 3.23. Izgled deponije u Kuli

**Lokacija IX** – Javna deponija Crvenka. Deponija se nalazi na lokaciji reona Volujak koji se nalazi van naselja, severozapadno na udaljenosti 1 km od poslednjih kuća (Slika 3.24). Površina deponije iznosi 6,36 ha. Površina koju zauzima smetlište iznosi 4,86 ha.



Slika 3.24. Položaj Javne deponije u Crvenki i mesta uzorkovanja

Najviša kota na deponiji iznosi 5 do 6 m. Deponija u Crvenki nije sanitarno uređena. Deponija se nalazi pod nagibom i problem predstavljaju drenažne vode koje se slivaju u

kanal koji završava u Velikom bačkom kanalu. Uzorak LIX/13 je uzet sa oboda deponije u Crvenki (Slika 3.25). Uzorci sa četiri tačke sa oboda deponije su bili homogenizovani i izdvojeno je oko 500 g zemljišta.



Slika 3.25. Izgled deponije u Crvenki

**Lokacija X** – Javna deponija Bačka Topola. Deponija se nalazi jugozapadno od naselja na udaljenosti od 1500 m na površini od 6,09 ha. (Slika 3.26). U upotrebi je od 1987. god. Na deponiju se odlaže pre svega komunalni otpad, međutim, na istoj završavaju osim građevinskog otpada i male količine medicinskog i klaničnog otpada koje se odmah zatrpavaju (Slika 3.27).



Slika 3.26. Položaj deponije u Bačkoj Topoli i mesta uzorkovanja

Slika 3.27. Zatrpavanje otpada na deponiji u Bačkoj Topoli

Građevinski otpad se koristi uglavnom za zatrpavanje. Uzorci su uzeti sa 3 lokacije po obodu deponije, homogenizovani i izdvojen je uzorak od oko 500 g LX/14.



**Lokacija XI** – Javna deponija Subotica. Deponija komunalnog otpada u Subotici na sadašnjoj lokaciji „Aleksandrovačka bara” (Slika 3.28 i 3.29) nalazi se na 2 km južno od centra grada, a na 500 m od Paličkog jezera. Zauzima prostor od oko 32 ha, sa maksimalnim kapacitetom od 1.100.000 m<sup>3</sup>. Koristi se još od 1978. godine.



Slika 3.28. Položaj Javne deponije „Aleksandrovačka bara” u Subotici i mesta uzorkovanja

Zbog veličine lokacije uzeto je po pet uzoraka sa istočne i zapadne strane deponije od kojih su posle homogenizacije izdvojena dva reprezentativna uzorka LXI/15 i LXI/16.



Slika 3.29. Izgled Gradske deponije u Subotici

**Lokacija XII** – Javna deponija Irig (Slika 3.30). Deponija je smeštena na oko 5 km od opštine Irig. Ima dužine od 1000 m i širine od 500 m. Pristupni put je u lošem stanju. Deponija u Irigu nije sanitarno uređena. Postoji problem raznošenja kesa i PET ambalaže

po okolnim njivama zbog nepostojanja ograde. Na deponiji ne postoji kontrola odlaganja otpada, pa se na deponiji može naći i životinjski i klanični i druge vrste otpada.



Slika 3.30. Izgled deponije u Irigu

**Lokacija XIII**– Divlja deponija Ruma. Uzorak LXIII/18 je uzorkovan sa Divlje deponije u Rumi (Slika 3.31) koja se nalazi na samom izlazu iz grada na udaljenosti od desetak metara od stambenih kuća. Na samoj deponiji se nekontrolisano odlaže otpad i može se naći pored komunalnog otpada i građevinski, auto-otpad, nameštaj, metalni delovi i delovi kućnih aparata.



Slika 3.31. Izgled Divlje deponije u Rumi

**Lokacija XIV** – Javna deponija Ruma. Deponija zauzima površinu od približno 8 ha. Udaljena je oko 500 m od grada (Slika 3.32). Pristupni put do deponije je uređen.

Odlaganje otpada na ovoj lokaciji vrši se bez ikakve selekcije i sa delimičnim prekrivanjem otpada internim materijalom. Na deponiji se pored čvrstog komunalnog otpada poreklom iz domaćinstva, nekontrolisano odlaže i drugi otpad različitog porekla. Na deponiji povremeno dolazi do paljenja otpada. Uzorkovano je na četiri mesta sa oboda deponije i posle homogenizacije uzoraka izdvojeno je oko 500 g za uzorak LXIV/19.



Slika 3.32. Položaj Javne i Divlje deponije u Rumi i mesta uzorkovanja

**Lokacija XV** – Javna deponija Stara Pazova. Deponija se nalazi severoistočno od naselja Stara Pazova, između atarskog puta Stara Pazova-Novu Karlovci i auto-puta E-75 Beograd-Novu Sad, od koga je udaljena 400 m. Od naselja Stara Pazova udaljena je oko 3,5 km (Slika 3.33).

Deponija je sa tri strane ograničena postojećim putevima a telo deponije je podeljeno na dva dela melioracionim kanalom. Gornja strana deponije je ograničena pristupnim, asfaltnim putem koji koriste smećarska vozila za istovar otpada. Sa bočnih, kraćih strana deponija je ograničena postojećim zemljanim putevima koji se koriste za prilaz parcelama. Sa donje, nizvodne strane, deponija se stihijski širila u poljoprivredne parcele. Stambeni objekti su udaljeni preko 2 kilometara u vazdušnoj liniji. Na udaljenju preko 500 m nalaze se najbliži izgrađeni objekti, pomoćne zgrade i magacini. Odlaganje otpada se vrši bez primarne selekcije, odlaže se otpad iz domaćinstva, školskih ustanova, zdravstvenih ustanova, industrije i poljoprivrede, proizvodnje plastike, klanične industrije, građevinski otpad, odnosno zajedno organski i neorganski, opasan i bezopasan otpad (Lokalni plan upravljanja otpadom Stara Pazova, 2010).



Slika 3.33. Položaj Javne deponije u Staroj Pazovi i mesta uzorkovanja

Uzeti su uzorci sa oba dela tela deponije, uzorak LXV/20 (stariji deo deponije) i LXV/21 (noviji deo deponije). Izgled deponije u Staroj Pazovi je prikazan na Slici 3.34.



Slika 3.34. Izgled deponije u Staroj Pazovi

**Lokacija XVI** – Javna deponija Indija (Slika 3.35). Deponija je u upotrebi od 1979. godine. Nalazi se na udaljenosti od 3 km od grada i zauzima površinu od 500 km<sup>2</sup>.

Odlaganje otpada se vrši bez primarne selekcije pa se na deponiji može naći komunalni otpad, metalni otpad i delovi kućnih aparata, havarisana vozila, ambalažni, poljoprivredni, građevinski, elektronski, medicinski i životinjski otpad.

Uzeto je 4 uzorka po obodu deponije i posle homogenizacije mešanjem, izdvojeno je oko 500 g za uzorak LXVI/22.



Slika 3.35. Položaj Javne deponije u Indiji i mesta uzorkovanja



Slika 3.36. Izgled javne deponije u Indiji

**Lokacija XVII** – Regionalna deponija Srem – Mačva. Regionalna deponija nalazi se istočno od grada Sremska Mitrovica, između puta Sremska Mitrovica - Jarak na severu, reke Save na jugu od koje je deli šuma Leget. U okruženju je obradivo poljoprivredno zemljište i deo toka Mančelovog kanala. Počela je sa odlaganjem otpada u 2014. god. Zauzima prostor od 20 ha i na toj deponiji se odlaže otpad iz Sremske Mitrovice i sa

transfer stanice u Šapcu. Osnovna namena ove sanitarne deponije jeste odlaganje čvrstog komunalnog otpada (domaćinstva, otpad sa javnih površina). Strogo je zabranjeno odlagati štetan i opasan materijal čije je poreklo takvo da se ne može iskoristiti u svom izvornom ili prerađenom stanju, otpad životinjskog porekla, kao i medicinski otpad. Izgled i položaj regionalne deponije su predstavljeni na Slikama 3.37 i 3.38.



Slika 3.37. Izgled regionalne deponije Srem - Mačva



Slika 3.38. Položaj regionalne deponije Srem – Mačva i mesta uzorkovanja

Zbog toga što se deponija prostire na velikoj površini, uzeto je 8 uzoraka i posle homogenizacije dobijen je reprezentativni uzorak LXVII/23.

**Lokacija XVIII** – Lokacija za otkup sekundarnih sirovina (Slika 3.39 i 3.40). Na osnovu podataka iz literature, pojava PBDE-a se očekuje prvenstveno u starijoj elektronskoj

opremi kao i u ostalim sekundarnim sirovinama. Zbog toga je izabrana jedna lokacija na kojoj je stacionirana firma koja se bavi sakupljanjem, transportom, pripremom sekundarnih sirovina: gvožđa, akumulatora, aluminijuma, prohroma, mesinga, bakra kao i električnim i elektronskim otpadom. Uzorkovano je zemljište na 4 mesta pored placa na kojem se čuvaju stari kućni aparati (frižideri, veš mašine) kao i auto- akumulatori.



Slika 3.39. Položaj lokaliteta za otkup sekundarnih sirovina u Bačkom Jarku i mesta uzorkovanja



Slika 3.40. Izgled Stanice za otkup sekundarnih sirovina

Uzorci sa opisanih lokacija su bili transportovani u ručnom frižideru do laboratorije gde su bili odloženi u zamrzivaču na temperaturi od  $-20^{\circ}\text{C}$  do analize.

Pre početka analize uzorci su bili osušeni na sobnoj temperaturi, očišćeni od kamenja, stakla i sličnih stranih tela, promešani, usitnjeni pomoću avana i tučka i propušteni kroz  $250\ \mu\text{m}$  sito da bi se dobio homogen matriks.

### *Potencijalno kontaminirane lokacije PCB-ovima*

Za analizu prisustva PCB kongenera u zemljištu, kao potencijalno kontaminirane lokacije, su izabrane lokacije gde su prisutni PCB transformatori u kojima je koncentracija PCB-a mnogo veća u poređenju sa drugim sredinama kao što su vazduh u objektima koji imaju električne uređaje koji sadrže PCB ili vazduh u spoljašnjoj sredini, uključujući i vazduh u deponijama štetnog i opasnog otpada. Transformatori proizvedeni šezdesetih i sedamdesetih godina prošlog veka uglavnom su kao izolator koristili transformatorska ulja na bazi PCB, obično nazivana piralenska ulja. Kod većine velikih transformatora ceo uređaj je ispunjen dielektričnim fluidom u cilju povećanja izolacije između kalemova, kao i u cilju njihovog hlađenja. To znači da i najmanje oštećenje transformatora može dovesti do curenja PCB materija u okolinu.

U toku 1980-tih godina pojavljuje se tendencija da se zatvoreni transformatori, zbog sve češćih ozbiljnih akcidentnih slučajeva, zamene transformatorima sa dielektricima koji ne sadrže PCB npr. mineralnim uljima (sadrže oko 10% aromatičnih ugljovodonika), polimetilsilikonom (silikonskim uljem), perhloretilenom i drugim hlorovanim proizvodima. Ali zbog zakonske regulative koja dozvoljava korišćenje uređaja zatečenih u upotrebi 1986. godine sve do isteka njihovog radnog veka PCB-kongeneri su i dalje prisutni u određenom broju transformatora sistema Elektroprivrede Srbije (Final ANIP, 2015).

Za potrebe analize prisustva PCB-kongenera u zemljištu uzorkovano je zemljište iz uljne jame neposredno ispod transformatora koji je kontaminiran PCB-ima (Slika 3.41) kao i u zemljištu koje je u neposrednoj blizini uljne jame. Zemljište je uzeto na udaljenosti od oko 1 m od izvora zagađenja do dubine od 30 cm svrdlastom sondom. Ukupno je uzeto 10 uzoraka zemljišta (1 iz uljne jame i 9 iz okolnog zemljišta).





Slika 3.41. Kontaminirani transformator

#### 3.1.4. Određivanje mehaničkog sastava zemljišta

**Mehanički (teksturni, granulometrijski) sastav** je ključni parametar u proučavanju geneze, evolucije, svojstava i sistematike zemljišta (Belić et al., 2014)

Za određivanje mehaničkog sastava zemljišta koriste se različite metode:

- frakcionisanje pomoću serije sita (za skelet i krupnije frakcije);
- pipet metoda (sedimentacija u mirnoj vodi);
- metoda elutracije (sedimentacija u tekućoj vodi);
- metoda pomoću ultracentrifuge (za razdvajanje najsitnijih frakcija).

Određivanje frakcije sitne zemlje je urađeno po metodi koja je detaljno opisana kod Belića i saradnika. Ova metoda se često koristi u našoj zemlji, a podrazumeva kombinaciju metode prosejavanja zemljišta pomoću sita i pipet metode. Kombinovana metoda služi za razdvajanje frakcija sitne zemlje.

#### **Princip metode**

Metoda se bazira na različitoj brzini padanja čestica u tečnosti što je moguće izračunati Stokes-ovom formulom (Formula 9). Ova formula je izvedena iz zakona hidrodinamike o brzini kretanja čestica loptastog oblika u ujednačenoj sredini pod uticajem konstantne sile:

$$\vartheta = \frac{gr^2(\rho_z - \rho_v)}{\eta} \quad (\text{Formula 9})$$

$\vartheta$  predstavlja radijus čestica (cm),

$\rho_z$  je prava specifična masa (gustina) čestica zemljišta (disperzne faze)  $\sim 2,65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

$\rho_v$  je specifična masa (gustina) vode (disperzne sredine). Pri  $20^\circ\text{C}$  iznosi  $\sim 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , a menja se sa dodatkom peptizatora,

$\eta$  je viskozitet vode, na  $20^\circ\text{C}$  iznosi 0,01 paise. Naglo se menja pod uticajem promene temperature.

U cilju ostvarivanja peptizacije mehaničkih elemenata uzorak zemljišta se tretira natrijum-pirofosfatom.

## **Metoda**

Odmeri se 10 g vazdušno suvog zemljišta prosejanog kroz sito otvora 2 mm. Odmereni uzorak se stavlja u plastičnu bocu za mućkanje, prelije sa  $25 \text{ cm}^3$  0,1 M rastvorom Na-pirofosfata i  $225 \text{ cm}^3$  destilovane vode, potom promeša i ostavi da stoji 24 sata. Sledećeg dana se suspenzija mućka 1 h na rotacionoj mućkalici i zatim se prenosi preko sita sa otvorom od 0,2 mm (masa praznog sita je poznata). U slučaju da se određuje i frakcija sitnog peska od 0,2 do 0,05 mm, suspenzija se prenosi preko dva sita koja se postave jedno iznad drugog. Preko sita suspenzija se prenosi u cilindar za sedimentaciju i dopuni se destilovanom vodom do oznake  $1000 \text{ cm}^3$ . Sito sa frakcijom peska se suši u sušnici na temperaturi od  $105^\circ\text{C}$  do konstantne mase, tj. dok ne ispari sva voda i potom izmeri na tehničkoj vagi. Cilindar se energično ručno mućka 1 minut i ostavi se da miruje.

Prvo pipetiranje – pomoću trbušaste pipete zapremine od  $10 \text{ cm}^3$  uzima se suspenzija sa dubine od 10 cm, nakon isteka vremena od 4' 48''. Za to vreme sve čestice sitnog peska „pređu put“ od 10 cm tako da nakon isteka ovog vremena u prostoru cilindra od površine do 10 cm dubine ostaju samo najsitnije čestice frakcije praha i gline. Uzeta suspenzija se prenosi u staklenu posudu za uparavanje i stavlja na rešo za uparavanje, a zatim u sušnicu. Suši se do konstantne mase na temperaturi od  $105^\circ\text{C}$ . Posle sušenja staklena posudica (sa frakcijama praha i gline) se stavlja u eksikator. Nakon hlađenja

izmeri se masa posudice sa frakcijom praha i gline i od te mase se oduzima masa prazne posudice. Ovim postupkom se utvrđuje zajedno masa praha i gline, koja potiče iz  $10 \text{ cm}^3$  otpipetirane suspenzije.

Drugo pipetiranje – čestice praha (0,02-0,002 mm), prema Štoksovoj formuli o brzini taloženja čestica u mirnoj vodi, —pređu put— od 10 cm za 8 sati. Tako da nakon isteka ovog vremena u prostoru suspenzije od površine do 10 cm dubine se nalaze samo najsitnije čestice frakcije gline koje imaju najmanju brzinu taloženja. Postupak drugog pipetiranja je isti kao kod prvog pipetiranja, sa dubine od 10 cm se uzima  $10 \text{ cm}^3$  suspenzije koja se suši, meri i određuje udeo frakcije gline.

#### 3.1.4. Određivanje osnovnih hemijskih svojstava uzorkovanog zemljišta

##### *Određivanje aktivne i supstitucione kiselosti*

Hemijska reakcija zemljišta je predodređena hemijskim svojstvima čvrste i tečne faze i sezonski je veoma varijabilna. Od hemijske reakcije zavise pravac i intenzitet raspadanja minerala u zemljištu, intenzitet mikrobioloških procesa i ishrana biljaka. Hemijska reakcija kod karbonatnih zemljišta je u korelaciji sa sadržajem karbonata u zemljištu. Aktivna kiselost se određuje u suspenziji zemljišta sa vodom, a izazivaju je  $\text{H}^+$  joni koji se nalaze u zemljišnom rastvoru (tečna faza zemljišta). Supstituciona kiselost se određuje u suspenziji zemljišta sa 1 M rastvorom KCl, a zavisi od koncentracije  $\text{H}^+$  jona koji su vezani za adsorptivni kompleks zemljišta (čvrsta faza zemljišta), u difuznom sloju koloidne micle blagim silama. pH-vrednost u suspenziji zemljišta sa vodom i suspenziji zemljišta sa KCl u ovom istraživanju je urađena potencijometrijski.

##### *Određivanje sadržaja $\text{CaCO}_3$*

Prisustvo ili odsustvo  $\text{CaCO}_3$  u zemljištu ukazuje na dinamiku i genezu zemljišta, kao i na promene koje su u tom zemljištu nastale.

Određivanje kalcijum karbonata bazira se na njegovom razaranju sa mineralnim kiselinama i merenjem ugljen-dioksida, koji tim razaranjem nastaje.

Za potrebe analize  $\text{CaCO}_3$  u uzorcima zemljišta sadržaj  $\text{CaCO}_3$  je određen volumetrijski pomoću Šajblerovog kalcimetra. Način određivanja je detaljno opisan u literaturi (Belić et al., 2014).

#### *Održavanje sadržaja humusa*

Pod humusom u širem smislu se podrazumeva kompleks mrtve organske materije, koja se u zemljištu nalazi u različitim stadijumima transformacije (razlaganja i sinteze). Količina i sastav humusnih materija u zemljištu ima veliki uticaj na hemijska, fizička i biogena svojstva zemljišta (strukturu, vodni, vazdušni i toplotni režim zemljišta).

Sadržaj humusa u uzorcima zemljišta je određen pomoću metode Iščerikova u modifikaciji Kocmana. Princip ove metode sastoji se u oksidaciji organskih materija zemljišta pomoću rastvora  $\text{KMnO}_4$ . Za razliku od prethodnih metoda ovde se ne vodi računa o ugljen-dioksidu koji pritom nastaje, već se izračunava količina oksidacionog sredstva, koja se utroši za oksidaciju organske materije, u uzetoj probi, pa se pomoću koeficijenta izračunava količina ugljenika.

#### *Određivanje lakopristupačnog fosfora ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) i kalijuma*

Za određivanje biljkama pristupačnih oblika fosfora i kalijuma razraden je čitav niz hemijskih metoda koje se zasnivaju na ekstrakciji ovih elemenata iz uzorka zemljišta. Metoda koja je korištena u ovom istraživanju se zasniva na ekstrakciji lakopristupačnog fosfora i kalijuma AL rastvorom (AL rastvor po svom sastavu predstavlja rastvor 0,1 N amonijum laktata i 0,4 N glacijalne sirćetne kiseline). Iz ekstrakta se fosfor određuje kolorimetrijski, a kalijum plamenfotometrijski. Hemijska analiza fosfora se odvija u 5 faza: ekstrakcija (zajednička za fosfor i kalijum), razvijanje boje (bojenje ekstrakta), kolorimetriranje, konstrukcija kalibracione krive sa očitanjem koncentracije i interpretacija rezultata. Prema autorima AL-metode klasifikacija zemljišta je podeljena u tri klase, prikazane u Tabeli 6 u Prilogu.

#### *Određivanje ukupnog azota u zemljištu*

Azot je neophodni makrohranjivi element koga nema u litosferi, tako da u pedosferu ne može dospeti raspadanjem mineral već tu dospeva azotifikacijom,

raspadanjem organske materije i unošenjem mineralnim đubrivima. U zemljištu se nalazi u organskom i mineralnom obliku koji čine ukupan azot. Ukupan sadržaj azota u ovoj teži je dobijen računski iz sadržaja humusa (Formula 10).

$$N (\%) = \text{humus} * 0,052 \quad (\text{Formula 10})$$

### 3.1.5. Analiza opasnih materija (PBDE-a, PCB-a i teških metala) u uzorcima zemljišta

Da bi se odredilo prisustvo PBDE-a u uzorkovanom zemljištu korištena je optimizovana metoda, opisana pri određivanju prinosa ekstrakcije.

U potencijalno kontaminiranom zemljištu uzorkovano pored transformatora je ispitano prisustvo sledećih indikatora kontaminacija PCB-a: 2,4,4'-Trichlorobiphenyl (Bal 28), 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (Bal 52), 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (Bal 101), 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (Bal 118), 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (Bal 138), 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (Bal 153) i 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (Bal 180). Rezultati sadržaja PCB-a u zemljištu su prikazani kao zbir ovih 7 kongenera. Za ekstrakciju iz zemljišta je korišćena Sokshlet ekstrakcija (US EPA 3540S) nakon čega su ekstrakti prečišćeni na koloni sa silika gelom (US EPA 3630C). Analiza dobijenih ekstrakata izvedena je pomoću gasne hromatografije sa masenom detekcijom, na uređaju Thermo scientific Trace 1300 ISQ sa automatskim injektorom AI 1310. Za razdvajanje analita korišćena je kolona HP-5-MS dužine 30 m prečnika 0,25 mm i debljine filma stacionarne faze od 25  $\mu\text{m}$ . Za detekciju kongenera korišćen je metod praćenja odabranog jona (SIM). Uslovi rada masenog spektrometra su bili: temperatura transfer linije 270 °C, način jonizacije u snopu elektrona, energija 70 eV, temperatura injektora 240 °C. Protok gasa nosača 1,4 ml·min<sup>-1</sup>. Temperaturni režim kolone: početna temperatura 70 °C u trajanju od 2 minuta, zatim porast temperature 25 °C·min<sup>-1</sup> do 150 °C, zatim porast 3 °C·min<sup>-1</sup> do 200 °C zatim porast 8 °C·min<sup>-1</sup> do 280 °C na kojoj je temperatura zadržana 10 min. Zapremina ubačenog uzorka je bila 2 ml.

Pored analize uzoraka zemljišta na prisustvo PBDE-a i PCB-a analizirani su i teški metali. Koncentracija teških metala (kadmijum (Cd), kobalt (Co), hrom (Cr), olovo (Pb), bakar (Cu), gvožđe (Fe), mangan (Mn), nikel (Ni) i cink (Zn) ) u uzorcima zemljišta je određena pomoću induktivno spregnute plazme - optičko emisionom spektrometrijom

(ICP-OES) koristeći EPA 6010C metodu (EPA 6010 c). Za ovu svrhu homogenizovani i samleveni uzorci zemljišta su preneti u reakcionim kivetama i dodato je 9 ml azotne kiseline i 3 ml vodonik peroksida. Posle 20 min, analiza sadržaja metala je obavljena korištenjem ICP-OES sistema Thermo ICAP 6.500 Duo (Slika 3.42). Priprema slepe probe je urađena na isti način kao i uzorci.



Slika 3.42. ICP-OES sistem Thermo iCAP 6500 Duo

## 3.2. Rezultati i diskusija

### 3.2.1. Analiza eksperimentalnog dizajna

Uticaj analiziranih faktora na prinos ekstrakcije PBDE-a je izvedeno korišćenjem  $3^2$  faktorskog dizajna esperimenta. Na osnovu podataka iz literature je odlučeno de se izabrani faktori variraju na sledeći način:

- zapreminski odnos (v/v) Hexan / DCM 1:1, 2:1 i 3:1
- vreme ekstrakcije: 12 h, 18 h i 24 h

Funkcija modelovanja korišćena za analizu uticaja ove dve varijable na prinos ekstrakcije je:

$$Y = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 \quad (\text{Formula 11})$$

gde su  $X_1$  i  $X_2$  kodirane promenjive za dva faktora,  $b_0$  srednja vrednost odgovora svih eksperimenata;  $b_1$  i  $b_2$  su koeficijenti koji predstavljaju uticaj različitih faktora ( $X_1$ ,  $X_2$ );  $b_{12}$  je koeficijent koji predstavlja binarnu interakciju između faktora.

Eksperimenti su ponovljeni dva puta. Zapreminski odnos rastvarača ( $X_1$ ) i vreme ekstrakcije ( $X_2$ ) su zamenjeni sa kodiranim vrednostima iz Tabele 3.5.

Tabela 3.5. Šematski prikaz  $3^2$  eksperimentalnog dizajna

Eksperiment br.	Faktori		Promenjive	
	$X_1$	$X_2$	Hexan:DCM, v/v	Vreme, h
1	-1	-1	1:1	12
2	0	-1	2:1	12
3	1	-1	3:1	12
4	-1	0	1:1	18
5	0	0	2:1	18
6	1	0	3:1	18
7	-1	1	1:1	24
8	0	1	2:1	24
9	1	1	3:1	24

Procenjene vrednosti koeficijenata za osam BDE kongenera su prikazane u Tabeli 3.6.

Tabela 3.6. Procenjene vrednosti koeficijenata za posmatrane faktore za osam PBDE kongenera

Parametri/Kongeneri	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183	BDE 209
---------------------	-----------	-----------	------------	-----------	------------	------------	------------	------------

$b_0$ – intercept	78,47	88,15	86,62	91,36	92,13	95,54	106,20	82,96
$b_1$ – odnos rastvarača	-3,19	-8,39	-6,10	-5,75	-4,88	-4,72	-3,60	-10,12
$b_2$ - vreme	-1,58	-8,07	-4,95	-4,90	-2,90	-4,54	-7,28	-8,65
$b_{12}$ - interakcija	5,83	6,06	6,26	5,03	4,56	4,92	6,32	-12,51
Interval poverenja	3,51	6,11	4,43	5,60	5,11	5,67	7,32	11,65

Zajedno sa procenjenim parametrima modela ( $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  i  $b_{12}$ ) za svaki od ovih parametara u Tabeli 3.6 prikazan je interval poverenja (na nivou od značaja  $\alpha = 0,05$ ). Interval poverenja omogućava prepoznavanje važnih parametara modela koji imaju značajan uticaj na prinos. Detaljna analiza procenjene vrednosti za glavne efekte pokazala je da koeficijenti  $b_1$  i  $b_2$  imaju značajan uticaj na rezultate za većinu kongenera. Negativni predznak ispred koeficijenta nam ukazuje na to da oba faktora ( $X_1$  i  $X_2$ ) imaju negativan uticaj na prinos ekstrakcije. To znači da veća količina heksana u smeši rastvarača i duže trajanje ekstrakcije smanjuje vrednost prinosa ekstrakcije. Prema tome, odnos rastvarača od 1: 1 i vreme trajanja ekstrakcije od 12 sati bi bili najbolji uslovi za ekstrakciju PBDE-a iz zemljišta.

Optimizovani uslovi ekstrakcije su primenjeni za ekstrakciju PBDE-a iz uzorkovanog zemljišta.

### 3.2.2. Validacija metode

Za validaciju optimizovane metode određeni su sledeći parametri:

- LOD i LOQ
- Linearnost
- Preciznost
- Ponovljivost
- Tačnost
- Robusnost



- Selektivnost
- Prinos

#### *Granica detekcije*

Granica detekcije (LOD) za ovu metodu je definisana kao vrednost koja je tri puta veća od standardne devijacije šuma bazne linije. LOD vrednosti za osam BDE kongenera su prikazane u Tabeli 3.7.

Tabela 3.7. LOD vrednosti PBDE-a

Kongeneri	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>
	<b>28</b>	<b>47</b>	<b>100</b>	<b>99</b>	<b>154</b>	<b>153</b>	<b>183</b>	<b>209</b>
LOD, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	1,50

#### *Granica kvantifikacije*

Granica kvantifikacije (LOQ) za korištenu metodu je definisana kao vrednost koja je deset puta veća od standardne devijacije signala šuma bazne linije. LOQ vrednosti za osam BDE kongenera su prikazane u Tabeli 3.8.

Tabela 3.8. LOQ vrednosti PBDE-a

Kongeneri	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>	<b>BDE</b>
	<b>28</b>	<b>47</b>	<b>100</b>	<b>99</b>	<b>154</b>	<b>153</b>	<b>183</b>	<b>209</b>
LOQ, $\mu\text{g}\text{ kg}^{-1}$	0,0099	0,0099	0,0099	0,0099	0,0099	0,0099	0,0099	4,95

### *Linearnost*

Da bi se odredila linearnost odgovora detektora u opsegu od  $1 \cdot 10^{-3}$  do  $1 \cdot 10^{-1} \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$  pripremljeno je 5 rastvora različitih koncentracija. Koeficijenti korelacije ( $R^2$ ) izračunati na osnovu 3 injektovanja su prikazani u Tabeli 3.9.

Tabela 3.9. Vrednosti korišćene za ispitivanje linearnosti odgovora detektora

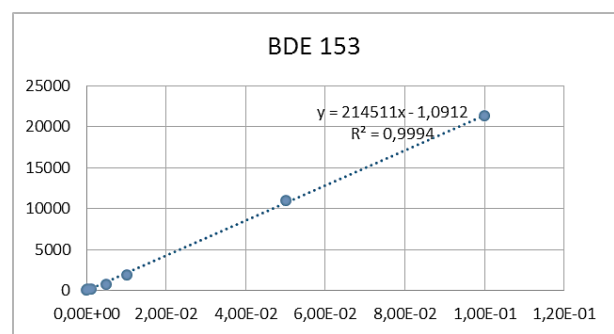
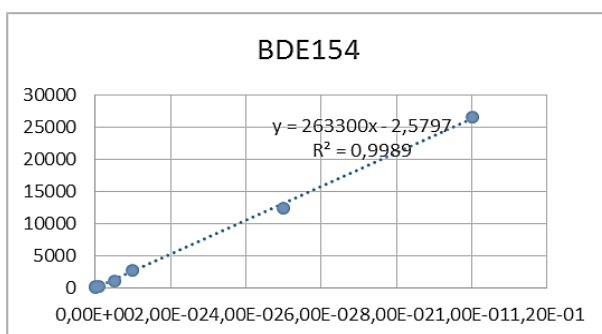
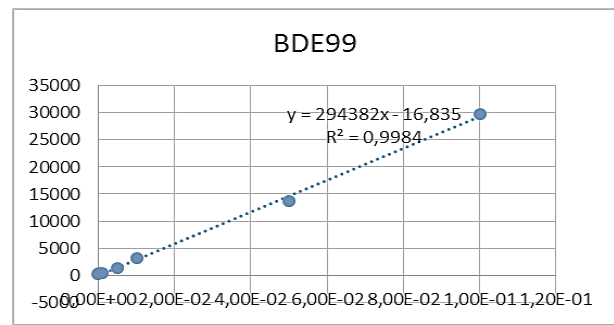
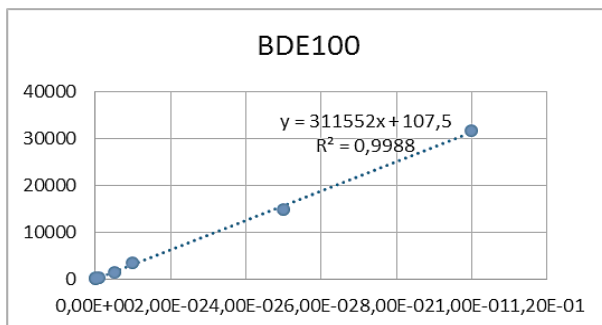
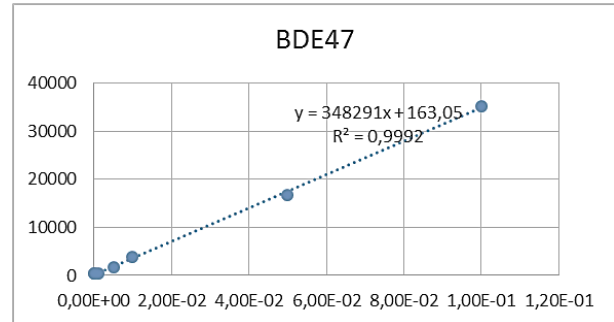
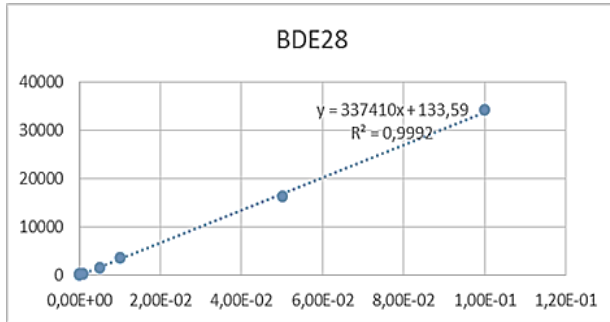
Koncentracija ( $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ )	Površina ispod pika (srednja vrednost 3 injektovanja)							
	BDE 28	BDE 47	BDE 100	BDE 99	BDE 154	BDE 153	BDE 183	BDE 209
0,001	547,3	505,3	484,3	419,0	404,7	364,3	204,3	68,0
0,005	2002,3	1931,3	1815,7	1631,3	1522,0	1376,3	824,7	219,0
0,01	4942,5	5067,3	4699,7	4351,0	4006,3	3426,0	2239,0	594,0
0,05	35251,0	35417,0	33829,0	33906,0	32313,0	29580,0	17522,0	1592,0
0,1	58821,0	58869,0	56812,0	57654,0	54813,0	46895,0	30432,0	9381,0
$R^2$	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,84

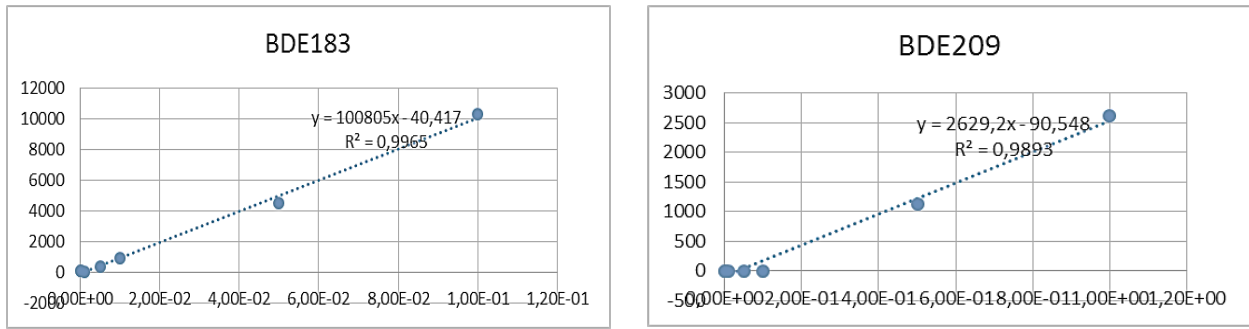
Analizom dobijenih rezultata možemo da potvrdimo da je ostvaren linearan odgovor detektora za širok opseg koncentracija od 0,001 do 0,1  $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ . Vrednost koeficijenta korelacije za sedam BDE kongenera je visok i iznosi 0,99. Samo za BDE 209 je nešto niži i iznosi 0,84.

### *Prinos ekstrakcije*

Da bi se odredila efikasnost optimizovane metode pristupilo se izračunavanju prinosa ekstrakcije. Prinos može da se definiše kao „frakcija analita utvrđena posle dodavanja poznate količine analita u uzorku“. Pri određivanju prinosa u ovom istraživanju izvedeno je devet eksperimenata u dva ponavljanja sa uzorcima zemljišta u kojima je bilo dodato (spajkovano) 50  $\mu\text{l}$  standardnog rastvora PBDE mix na 10 g čistog

zemljišta sa koncentracijom od 2 µg/ml za sedam BDE kongenera i 20 µg/ml za BDE 209. Linearna kalibraciona kriva je konstruisana pomoću osam PBDE kongenera sa koncentracijom u opsegu od 0,00001 do 0,1 µg·ml<sup>-1</sup> za kongenere od BDE 28 do BDE 183 i 0,0001 do 1 µg·ml<sup>-1</sup> za BDE 209. Grafici kalibracionih krivi za osam kongenera su prikazani na Slici 3.43.





Slika 3.43. Grafički prikaz kalibracionih krivi za osam BDE kongenera

Izračunati prinos je prikazan u Tabeli 3.10.

Tabela 3.10. Prinos ekstrakcije BDE kongenera (%)

Eksperiment	Hexane/DCM, v:v	Vreme, h	BDE							
			28	47	100	99	154	153	183	209
<b>1</b>	1:1	24	61,95	62,28	66,22	68,48	72,20	75,52	76,03	194,61
<b>2</b>	2:1	24	82,60	83,96	92,35	102,28	101,30	109,69	109,73	139,23
<b>3</b>	3:1	24	86,32	80,90	85,25	87,85	92,05	97,50	114,54	43,99
<b>4</b>	1:1	18	86,77	80,29	84,60	87,54	91,29	95,48	100,68	44,36
<b>5</b>	2:1	18	82,74	77,21	79,67	83,10	87,03	91,83	99,59	48,02
<b>6</b>	3:1	18	82,47	80,67	83,13	89,75	93,68	103,40	114,57	63,03
<b>7</b>	1:1	24	84,53	93,19	90,27	99,06	104,84	117,00	132,72	89,41
<b>8</b>	2:1	24	75,14	81,49	78,46	85,60	89,65	99,66	112,28	83,11
<b>9</b>	3:1	24	82,00	78,23	82,03	89,74	93,36	104,71	118,33	96,37
<b>10</b>	1:1	18	89,76	116,34	104,00	115,63	107,28	120,57	136,65	112,17
<b>11</b>	2:1	18	81,97	83,28	85,99	91,37	94,02	101,85	116,02	99,13

<b>12</b>	3:1	18	58,94	58,11	60,74	64,19	65,58	74,12	83,26	70,53
<b>13</b>	1:1	12	93,00	102,94	100,67	105,59	109,05	121,25	137,44	133,59
<b>14</b>	2:1	12	84,86	90,85	93,20	103,35	95,68	109,30	122,17	111,87
<b>15</b>	3:1	12	68,83	75,22	74,52	79,23	83,18	91,20	105,68	109,91
<b>16</b>	1:1	12	78,34	100,50	93,60	91,07	93,88	104,72	118,21	113,12
<b>17</b>	2:1	12	90,18	120,09	110,29	126,27	115,71	134,26	156,70	177,29
<b>18</b>	3:1	12	76,02	85,00	81,16	86,69	90,88	100,72	117,53	134,82
<b>average, %</b>			<b>80</b>	<b>86</b>	<b>86</b>	<b>92</b>	<b>93</b>	<b>103</b>	<b>115</b>	<b>104</b>

U zavisnosti od esperimentalnih uslova varira i veličina prinosa, ali prosečna vrednost prinosa za svaki BDE kongener je preko 80%.

*Preciznost (ponovljivost)*

Preciznost (ponovljivost) eksperimenta je određena izvođenjem istog eksperimenta pod istim uslovima analize na istom uzorku. Urađena je ekstrakcija dodatih PBDE-a sa koncentracijom od  $2 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  ( $20 \mu\text{g ml}^{-1}$  za BDE 209) pomoću heksana i acetona u odnosu 3:1 i trajanju od 18 sati u tri ponavljanja. Praćena je površina ispod pika svakog kongenera. Parametri za određivanje preciznosti su standardna devijacija (SD) i relativna standardna devijacija (RSD) prikazani u Tabeli 3.11.

Tabela 3.11. Parametri za određivanje ponovljivosti eksperimenta izveden u tri ponavljanja

	28	47	100	99	154	153	183	209
Površina ispod pika (Mean)	32184,7	32658,7	30293,5	30446,2	28112,6	25584,2	13409,4	2395,4
SD	1113,7	1258,4	1383,3	1070,8	687,4	927,8	579,7	631,3
RSD %	3,5	3,9	4,6	3,5	2,4	3,6	4,3	26,4

Relativna standardna devijacija (RSD) ima jako nisku vrednost od 2,4 do 3,9% (osim za BDE 209 gde iznosi 26,4%) što potvrđuje dobru preciznost odnosno ponovljivost eksperimentaza sve kongenera izuzev za BDE 209 koji je jedinjenje visoke polarnosti i velikog afiniteta ka nepolarnoj koloni i zbog toga njegov prinos varira.

### *Robusnost*

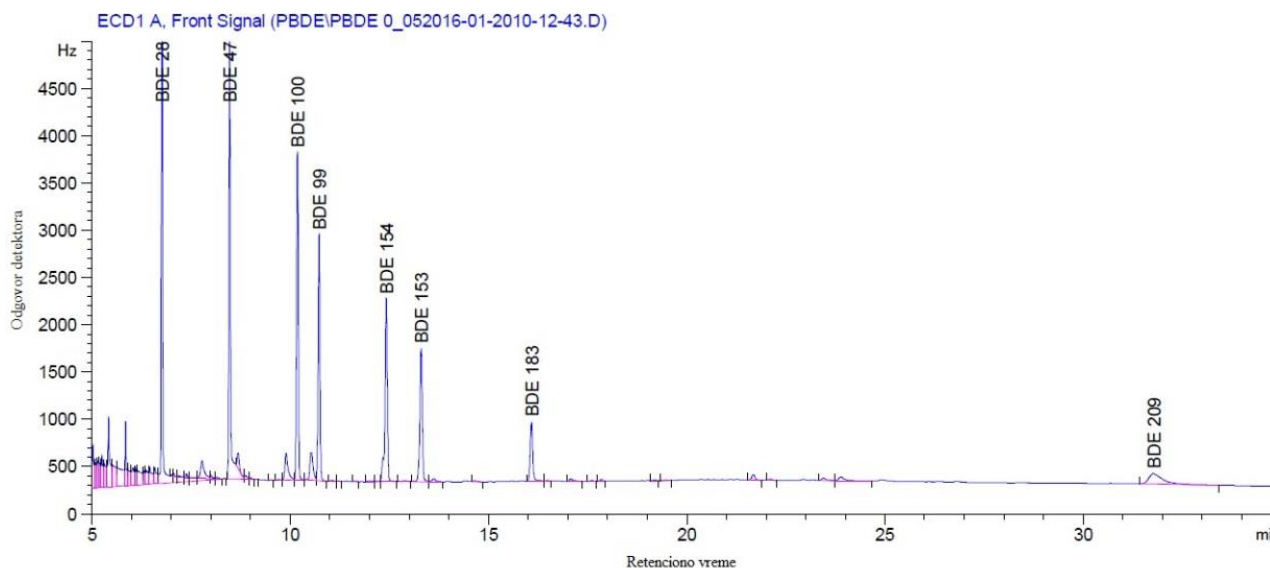
Da bi se utvrdilo koji parametri utiču na prinos reakcije u toku instrumentalne analize ispitivan je uticaj promene temperaturnog režima kolone, temperature injektora i detektora na površinu ispod pika osam BDE kongenera. Rezultati analize dobijeni pri promeni temperature injektora pri injektovanju zapremine standardnog rastvora od 1  $\mu$ l sa koncentracijom od 0,05  $\mu$ g·ml<sup>-1</sup> prikazani su u Tabeli 3.12.

Tabela 3.12. Rezultati analize uticaja temperature injektora na površinu ispod pika BDE kongenera

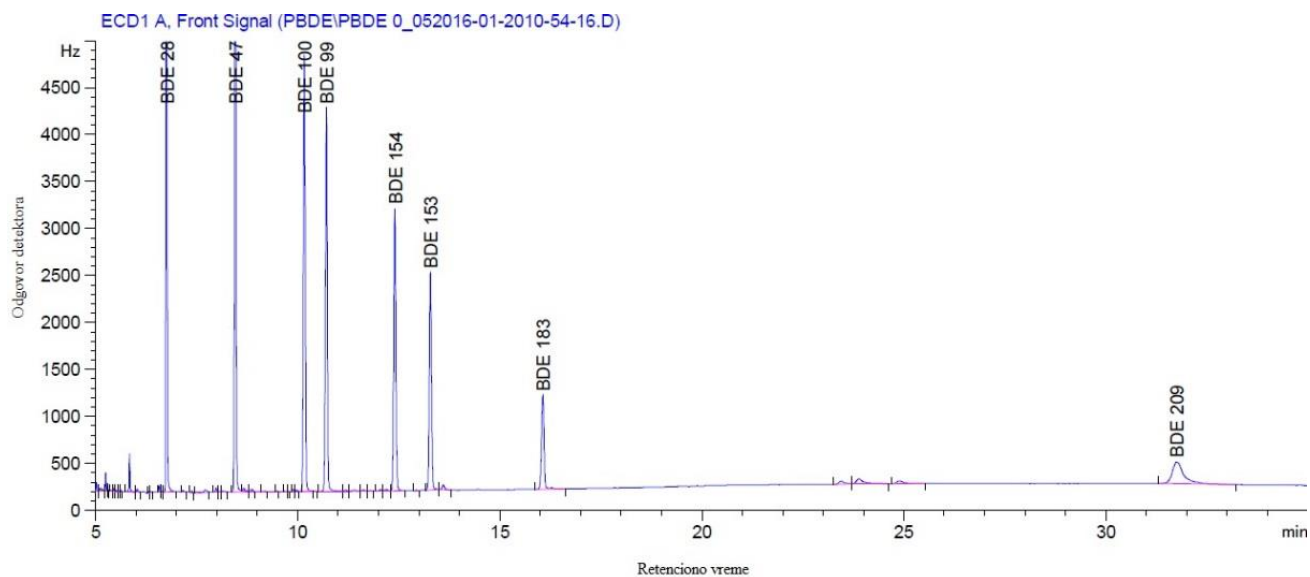
	Temp. injektora, °C	BDE kongeneri							
		28	47	100	99	154	153	183	209
<i>Rt</i> , min	220	6,775	8,481	10,191	10,736	12,432	13,313	16,091	31,775
Površina, Hz·s		1,87·10 <sup>4</sup>	1,51·10 <sup>4</sup>	1,05·10 <sup>4</sup>	8341,7	8092,4	6069,4	2892,8	2652,8
<i>Rt</i> , min	230	6,764	8,465	10,172	10,717	12,411	13,293	16,071	31,750
Površina, Hz·s		1,76·10 <sup>4</sup>	1,73·10 <sup>4</sup>	1,43·10 <sup>4</sup>	1,31·10 <sup>4</sup>	1,07·10 <sup>4</sup>	8880,3	4325,8	4570,3
<i>Rt</i> , min	240	6,764	8,463	10,170	10,716	12,410	13,292	16,067	31,745
Površina, Hz·s		1,89·10 <sup>4</sup>	1,97·10 <sup>4</sup>	1,71·10 <sup>4</sup>	1,67·10 <sup>4</sup>	1,46·10 <sup>4</sup>	1,28·10 <sup>4</sup>	6451,3	4752,1
<i>Rt</i> , min	250	7,944	10,419	12,660	13,343	15,355	16,366	20,394	/
Površina, Hz·s		1,80·10 <sup>4</sup>	1,70·10 <sup>4</sup>	1,71·10 <sup>4</sup>	1,66·10 <sup>4</sup>	1,62·10 <sup>4</sup>	1,49·10 <sup>4</sup>	8845,8	/

st.dev.		605,5	1887,46	3125,70	3936,18	3684,44	3949,60	2595,45	1163,11
r <sup>2</sup> (površina)		0,029	0,31	0,87	0,86	0,97	0,99	0,98	0,81

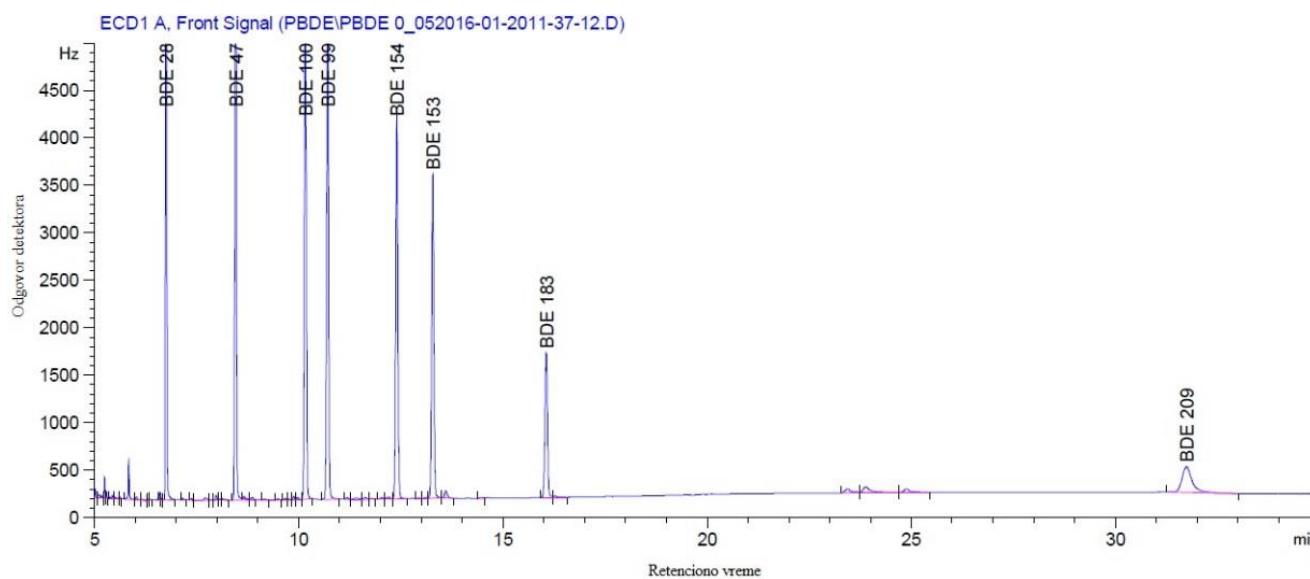
Sa promenom temperature injektora od 220 °C do 250 °C kod viših kongenera od BDE 99 do BDE 209 primećuje se jaka do vrlo jaka pozitivna korelacija (koeficijenti korelacije od 0,81 do 0,99) između temperature injektora i površine ispod pika kongenera. Jedino kod BDE 28 nije primećena značajna korelacija, a kod BDE 47 postoji neznačajna pozitivna korelacija. Retenciono vreme za temperaturu injektora od 220 °C do 240 °C (Slika 3.44, 3.45 i 3.46) je približno isto kod svih kongenera ali za temperaturu od 250 °C primećuje se povećanje retencionih vremena približno od +1 do +3 min. zbog čega u poslednjoj hromatografskoj analizi pik kongenera BDE 209 nije vidljiv u izabranom vremenskom intervalu do 34 min. (Slika 3.47).



Slika 3.44. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera (C= 0,05 µg·ml<sup>-1</sup>), temperatura injektora 220 °C

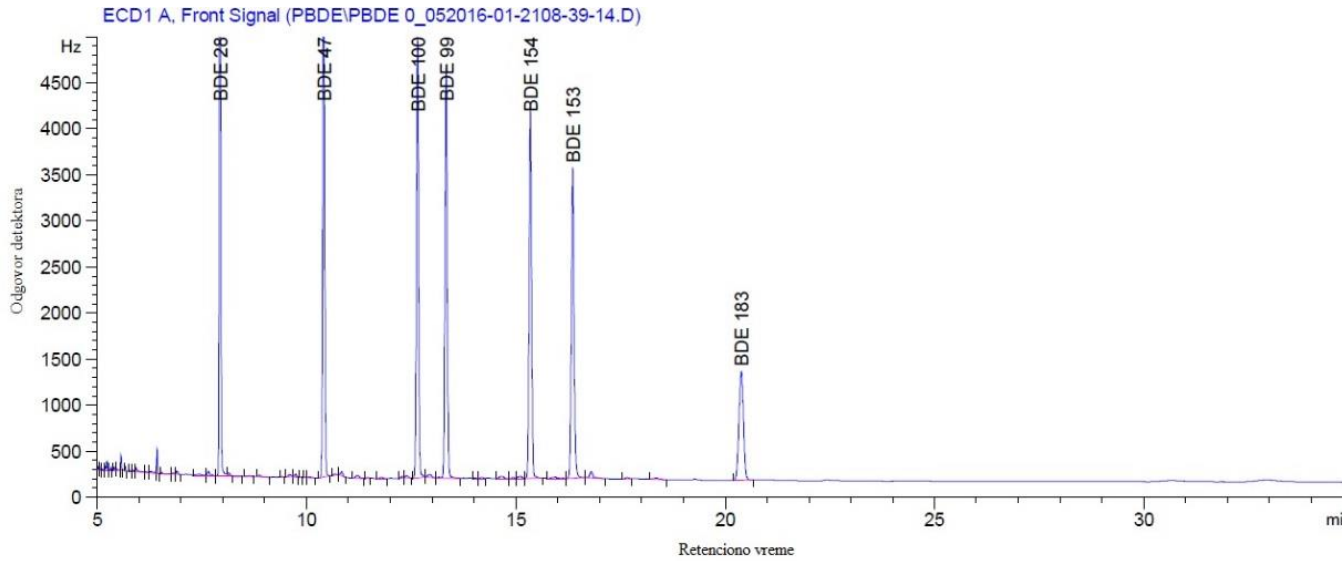


Slika 3.45. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera ( $C=0,05 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora  $230 \text{ }^\circ\text{C}$



Slika 3.46. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera ( $C=0,05 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora  $240 \text{ }^\circ\text{C}$





Slika 3.47. GC-ECD hromatogram standardnog rastvora osam PBDE kongenera ( $C=0,05 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ), temperatura injektora  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$

### 3.2.3. Mehanički sastav uzorkovanog zemljišta

Na osnovu analize mehaničkog sastava uzorkovanog zemljišta dobijeni su rezultati koji su prikazani u Tabeli 3.13. U istoj Tabeli su prikazani i podaci o pripadnosti uzorkovanog zemljišta određenoj sistematskoj jedinici. Na teritoriji Vojvodine postoji veliki broj sistematskih jedinica (87), koje su nastale kao posledica raznolikosti uslova postanka i razvoja zemljišta. Na genezu i evoluciju zemljišta Srbije presudan uticaj imali su geomorfološka građa terena - reljef i njegov promenljiv petrografski sastav. Na slici 3.48 je predstavljena pedološka karta Vojvodine koja je izrađena 1972. godine sa razmerom od 1:200.000. Njena digitalna verzija je korištena pri određivanju tipa uzorkovanog zemljišta. Na samoj mapi su obeležane lokacije gde je uzorkovano zemljište analizirano u ovom istraživanju.

Tabela 3.13. Mehanički sastav zemljišta

Redni broj uzorka	% čestica i dimenzije				Ukupan pesak (%)	Prah + glina (%)	Testurna oznaka prema Tommerup-u	Tip terestričnog zemljišta
	Krupan pesak	Sitan pesak	Prah 0.02-	Glina <0.002				

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika  
perzistentnih organskih supstanci“*

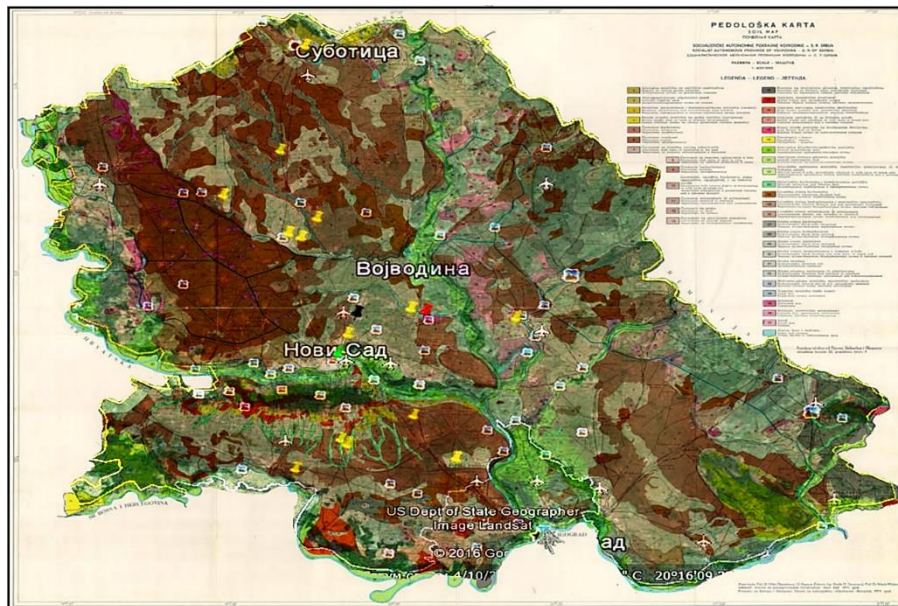
	2-0.2 (mm)	0.2- 0.02 (mm)	0.002 (mm)	(mm)				
LI/1	6,20	34,80	37,40	21,56	41,00	58,96	Glinovita ilovača	Ritska crnica beskarbonantna s flekama soloda
LI/2	20,20	49,60	17,16	13,08	69,80	30,24	Sitno peskovita ilovača	Ritska crnica beskarbonantna s flekama soloda
LI/3	12,30	67,22	11,44	9,04	79,52	20,48	Sitno peskovita ilovača	Ritska crnica beskarbonantna s flekama soloda
LII/4	52,60	29,28	13,12	5,00	81,88	18,12	Krupno peskovita ilovača	Ritska crnica zaslanjena
LII/5	39,20	36,40	17,08	7,32	75,60	24,4	Krupno peskovita ilovača	Ritska crnica zaslanjena
LIII/6	10,70	51,26	21,76	16,28	61,96	38,04	Glinovita ilovača	Černozem sa znacima ranijeg zabaranjivanja
LIV/7	18,30	35,38	29,16	17,16	53,68	46,32	Glinovita ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnoj terasi

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika  
perzistentnih organskih supstanci“*

LV/8	45,20	25,80	21,00	8,00	71,00	29,00	Krupno peskovita ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnoj terasi
LVI/9	20,20	43,80	27,08	8,92	64,00	36,00	Ilovača	Livadska crnica karbonantna na lesnom platou
LVII/10	11,00	40,92	33,28	14,80	51,92	48,08	Ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnom platou
LVII/11	13,10	48,54	23,12	15,24	52,00	38,36	Glinovita ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnom platou
LVIII/12	16,00	52,56	21,40	10,04	68,56	31,44	Sitno peskovita ilovača	Livadska crnica karbonantna na lesnom platou
LIX/13	30,10	38,90	23,84	7,16	69,00	31,00	Sitno peskovita ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnom platou
LX/14	24,80	42,12	22,52	10,56	66,92	33,08	Sitno peskovita ilovača	Černozem sa znacima oglejavanja u lesu
LXI/15	31,80	47,08	14,80	6,32	78,88	21,12	Sitno peskovita ilovača	Černozem sa znacima oglejavanja u lesu

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika  
perzistentnih organskih supstanci“*

LXI/16	31,50	47,94	13,88	6,68	79,44	20,56	Sitno peskovita ilovača	Černozem sa znacima oglejavanja u lesu
LXII/17	8,40	38,32	38,00	15,28	46,72	53,28	Glinovita ilovača	Černozem sa znacima oglejavanja u lesu
LXIII/18	26,80	34,48	28,96	9,76	61,28	38,72	Ilovača	Černozem sa znacima oglejavanja u lesu
LXIV/19	26,60	28,96	30,44	14,00	55,56	44,44	Ilovača	Černozem sa znacima oglejavanja u lesu
LXV/20	12,90	47,70	27,60	11,80	60,60	39,40	Ilovača	Solonjec solončakasti
LXV/21	20,20	34,52	31,52	13,76	54,72	45,28	Ilovača	Solonjec solončakasti
LVI/22	15,00	40,08	32,08	12,84	55,08	44,92	Ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnom platou
LXVII/23	19,80	35,08	32,72	12,40	54,88	45,12	Ilovača	Solonjec
LXVIII/24	46,40	30,48	16,92	6,20	76,88	23,12	Krupno peskovita ilovača	Černozem karbonantni (micelarni) na lesnoj terasi



Slika 3.48. Pedološka mapa Vojvodine sa obeležanim lokacijama uzorkovanja (žuta-deponije, zelena – Stara ranžirna stanica, crvena – auto -otpad, crna – Stanica za otkup sekundarnih sirovina)

Na osnovu klasifikacije zemljišta po mehaničkom sastavu prema Tommerup-u (Tabela 2 , u Prilogu) imamo pet uzoraka zemljišta glinovata ilovače. Glinovata ilovača ima manje od 65% ukupnog peska i više od 35% gline i praha.

Sedam uzoraka su tipa sitno peskovite ilovače koja sadrži između 15 i 30% gline i praha i 65 do 85% peska (preovladava sitni pesak sa veličinom od 20 – 200  $\mu$ ).

U prikupljenim uzorcima imamo 4 uzorka tipa krupne peskovite ilovače koja sadrži između 15 i 30% gline i praha i 65 do 85% peska (preovladava krupni pesak sa veličinom od 200 – 2000  $\mu$ ).

Osam uzoraka pripadaju tipa zemljišta ilovača. Ilovača je vrsta zemljišta koja se sastoji od peska, praha i gline. Ilovasto zemljište najčešće sadrži više humusa nego peskovito, ima bolju propustljivost od muljevitog i rastresitije je od glinenog zemljišta.

Od mehaničkog sastava zemljišta zavisi vodni, vazdušni i toplotni režim, poroznost, konzistencija, vodopropustljivost, struktura, kapilarnost i dr. Tako su na primer, peskovita zemljišta propustljiva za vodu, dobro aerisana i siromašna u hranljivim materijama.

Glinovita zemljišta su slabo propustljiva za vodu, imaju malo vazduha, a biološka aktivnost im je mala. Peskovita zemljišta se brže zagrevaju i nazivaju se topla zemljišta, dok su glinovita hladnija, sadrže više vode i teže se zagrevaju.

Frakcija gline i koloida pokazuje niz specifičnih osobina: bubrenje u vlažnom i sušenje i kontrakciju u suvom stanju, lepljivost, veliku aktivnu površinu i glavni je nosilac adsorpcionih pojava u zemljištu.

Porozni sistem sastavljen od čestica frakcija gline odlikuje se prisustvom najfinijih mikropora, usled čega je sposobnost propuštanja vode i vazduha veoma slaba, a moć zadržavanja vode velika.

#### 3.2.4. Osnovna hemijska svojstva uzorkovanog zemljišta

Rezultati analize osnovnih hemijskih svojstva uzorkovanih zemljišta su prikazani u Tabeli 3.14.

Tabela 3.14. Osnovna hemijska svojstva uzorkovanog zemljišta

Redni broj uzorka	pH		%	Humus	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	Ukupni
	H <sub>2</sub> O	KCl					
LI/1	7,99	7,40	17,40	4,00	13,26	38,25	0,26
LI/2	8,13	7,65	14,85	1,64	94,60	33,47	0,11
LI/3	8,38	8,00	17,82	1,70	9,97	15,94	0,11
LII/4	7,32	6,97	2,54	2,57	57,01	15,94	0,17
LII/5	7,97	7,25	14,71	11,34	83,34	18,73	0,75
LIII/6	8,09	7,72	11,88	2,09	73,98	87,65	0,14
LIV/7	8,34	7,89	13,58	3,51	73,98	51,79	0,23
LV/8	8,23	8,07	17,82	6,83	101,57	366,53	0,45
LVI/9	8,76	8,64	20,79	6,47	94,60	557,77	0,43

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

LVII/10	8,14	8,05	23,34	2,58	73,98	103,59	0,17
LVII/11	8,20	7,96	24,18	2,65	37,06	23,90	0,17
LVIII/12	8,22	8,22	22,06	3,45	80,38	159,36	0,23
LIX/13	8,03	8,02	25,88	6,18	94,60	294,82	0,41
LX/14	9,91	9,91	20,37	2,27	54,40	111,55	0,15
LXI/15	8,46	8,43	18,99	4,82	52,16	199,20	0,32
LXI/16	8,22	8,26	22,88	3,91	39,72	270,92	0,26
LXII/17	8,17	7,65	21,15	5,63	81,76	95,62	0,37
LXIII/18	7,98	7,96	22,45	2,53	87,46	99,60	0,17
LXIV/19	8,31	7,97	22,88	2,51	51,16	39,84	0,16
LXV/20	7,75	7,75	21,15	3,55	24,23	39,04	0,23
LXV/21	7,96	7,96	19,43	2,23	28,53	63,75	0,15
LVI/22	8,03	7,94	18,99	3,23	59,32	135,46	0,21
LXVII/23	9,75	9,50	18,13	3,91	36,86	127,49	0,26
LXVIII/24	8,22	7,98	16,40	12,74	26,91	39,84	0,84

Prema klasifikaciji zemljišta prema **hemijskoj reakciji** (KCl, po Thun-u) (prikazana u Tabeli 3 u Prilogu) samo 2 uzorka su neutralna. To su uzorci LII/4 i LII/5 uzeti sa lokacije bivše ranžirne stanice u Novom Sadu. Ostali uzorci su alkalni. A prema američkoj klasifikaciji zemljišta prema hemijskoj reakciji (H<sub>2</sub>O) (Tabela 4, u Prilogu) skoro svi uzorci su od slabog do veoma alkalni (osim uzorak LII/4 koji je neutralan). Od reakcije zemljišnog rastvora zavisi rastvorljivost mnogih jedinjenja. Grupa naučnika (Shou-Qing et al., 2014) je radila analize faktora koji utiču na stepen usvojenog BDE 209 od strane aerobnih granula mulja kako bi se moglo predložiti prečišćavanje kontaminiranog zemljišta. Dokazali su da pH zemljišta u velikoj meri utiče na stepen usvajanja BDE 209 odnosno da se količina usvojenog BDE 209 sa strane aerobnih granula

mulja povećava sa smanjenjem pH vrednosti. Uticaj pH je ispitivan i u toku fotokatalitičke degradacije PBDE-a posle tretmana sa TiO<sub>2</sub> nano čestica. PH vrednost određuje površinske i disperzivne karakteristike TiO<sub>2</sub> čestica. U jako baznoj sredini od pH 12 povećava se efektivna površina nano čestica i na taj način se dostiže veći stepen degradacije BDE 209.

**Kalcijum** se u zemljištu nalazi u obliku soli. Povećani sadržaj CaCO<sub>3</sub> povećava alkalnost zemljišta, a time i rastvorljivost mnogih jedinjenja u zemljištu.

Na osnovu analize rezultata sadržaja CaCO<sub>3</sub> u uzorcima zemljišta može se reći da je samo uzorak LII/4 uzet sa lokacije bivše ranžirne stanice pripada grupi srednjih karbonatnih zemljišta (Tabela 5 u Prilogu). Ostali uzorci imaju više od 10% CaCO<sub>3</sub> i predstavljaju jako karbonatna zemljišta.

**Humus** predstavlja smešu huminskih materija, koje su po svom sastavu pretežno visokomolekularne kiseline i niskomolekularni međuprodukti razlaganja organske materije.

Uzorci LI/2 i LI/3 uzeti sa lokacije Novosadske deponije su jedini uzorci koji sadrže ispod 2% humusa i prema podeli zemljišta na osnovu sadržaja humusa (Scheffer-Schachtschabel, Tabela 6 u Prilogu) oni su slabo humozni. Najveći deo uzoraka pripada drugoj grupi umereno humoznih zemljišta. Uzorci LII/5 i LXVIII/24 sa procentom humusa od 11,34 i 12,74% respektivno, pripadaju grupi vrlo jako humoznih zemljišta.

**Fosfor** se nalazi u zemljištu u organskom i mineralnom obliku. Organski fosfor vodi poreklo od neorganskog fosfora koji su biljke i mikroorganizmi usvojili i vezali u organska jedinjenja. Najveći deo organskog fosfora u zemljištu je mikrobiološkog porekla. Neorganski fosfor u zemljištu potiče od neraspadnutih stena i minerala, produkt je potpune mineralizacije organskih fosfornih jedinjenja i fosfor koji je deo sekundarnih tvorevina.

U skoro svim uzorcima zemljišta sadržaj fosfata i kalijuma je štetan po biljke, sa veličinom od preko 50 mg/100 g zemljišta (Tabela 7, u Prilogu). Najveće vrednosti su izmerene u uzorcima LV/8 i LVI/9 uzete sa deponije u Žablju i Srbobranu respektivno.

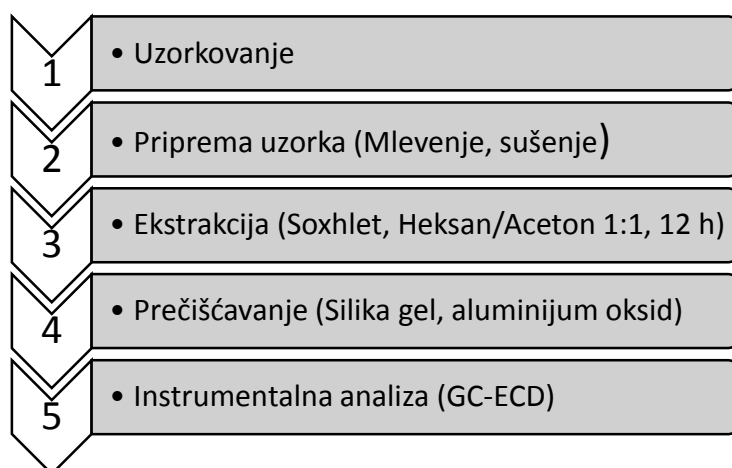


**Azot** je neophodni makrohranjivi element koga nema u litosferi, tako da u pedosferu ne može dospeti raspadanjem minerala već tu dospeva azotifikacijom, raspadanjem organske materije i unošenjem mineralnim đubrivima.

Prema klasifikaciji zemljišta na osnovu sadržaja ukupnog azota (Tabela 8, u Prilogu) najveći deo uzoraka zemljišta sa izabranih lokaliteta imaju više od 2% N, što znači da su dobro obezbeđene azotom.

### 3.2.5. Analiza sadržaja PBDE-a u uzorkovanom zemljištu

Da bi se ispunio definisan cilj istraživanja, određivanje koncentracije PBDE-a u zemljištu, optimizovani eksperimentalni uslovi su bili primenjeni na 24 uzorka zemljišta. Šematski prikaz analitičke metode je prikazan na Slici 3.49.



Slika 3.49. Šematski prikaz analitičke metode za analizu PBDE-a

Dobijene koncentracije PBDE kongenera su prikazane u Tabeli 3.15.

Tabela 3.15. Koncentracije osam BDE kongenera dobijeni GC-ECD analizom zemljišta

Koncentracija, $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$									
Uzorak/Kongener	BDE2 8	BDE4 7	BDE10 0	BDE9 9	BDE15 4	BDE15 3	BDE18 3	BDE 209	total
LI/1	0,48	0,01	0,05	0,15	0,21	0,28	0,46	65,79	67,43

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

LI/2	0,03	0,09	0,00	0,09	0,07	0,10	0,09	7,50	7,97
LI/3	0,07	0,06	< LOD	0,07	0,06	0,07	0,04	6,59	6,96
LII/4	0,32	0,78	< LOD	61,59	0,35	0,06	0,03	15,72	78,84
LII/5	3,04	0,38	< LOD	0,84	0,07	0,04	0,51	11,59	16,48
LIII/6	0,47	0,35	< LOD	0,16	0,03	0,03	0,06	6,18	7,28
LIV/7	0,28	1,20	0,84	3,71	0,52	0,58	0,22	13,32	20,69
LV/8	1,06	0,42	0,07	0,25	0,02	0,11	0,13	4,53	6,59
LVI/9	6,82	1,19	0,36	0,33	0,29	0,20	0,48	7,42	17,08
LVII/10	1,00	0,38	0,00	0,07	0,04	0,05	0,19	5,36	7,09
LVII/11	0,16	0,15	< LOD	0,20	0,03	0,04	0,06	5,77	6,41
LVIII/12	3,86	0,57	0,10	0,10	0,05	0,04	0,13	1,65	6,51
LIX/13	1,44	2,09	0,75	0,23	0,16	0,09	0,55	6,18	11,50
LX/14	0,64	24,70	< LOD	1,21	0,04	0,05	< LOD	5,77	32,40
LXI/15	2,69	2,42	0,44	0,06	0,24	0,16	0,39	7,01	13,40
LXI/16	5,09	6,41	1,72	6,04	0,26	0,59	1,00	12,90	34,1
LXII/17	0,44	0,14	0,01	0,04	0,05	0,07	0,08	7,63	8,46
LXIII/18	0,52	0,40	0,06	0,04	0,03	0,10	0,15	3,71	5,02
LXIV/19	0,43	0,26	< LOD	0,12	0,06	0,23	0,28	12,10	13,40
LXV/20	2,85	6,51	2,94	0,27	1,01	2,05	0,41	6,18	22,20
LXV/21	0,23	0,33	0,03	0,16	0,08	0,08	0,09	4,12	5,12
LVI/22	0,45	0,40	0,20	0,18	0,06	0,08	0,23	2,83	4,43
LXVII/23	1,25	1,18	0,17	0,20	0,07	0,12	0,13	10,78	13,90

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

LXVIII/24	237,45	277,96	8,60	32,79	0,27	6,64	4,55	160,8	729,1
MIN	0,03	0,01	0,03	0,04	0,02	0,03	0,03	1,65	4,43
MAX	237,45	277,96	8,60	61,59	1,01	6,64	4,55	160,8	729,1
average	1,46	2,19	0,48	3,31	0,17	0,23	0,26	10,03	17,97
LOD*	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003	1,50	

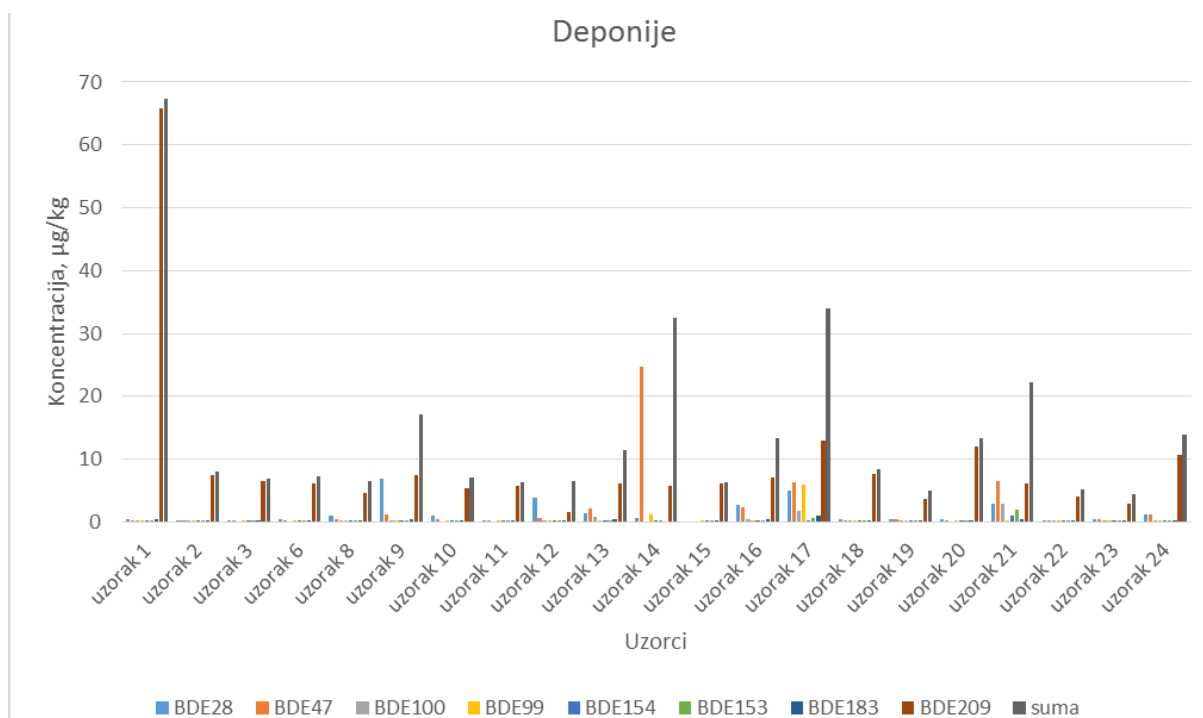
\*LOD = Limit detekcije (vrednost tri puta veća od standardne devijacije šuma bazne linije)

### *Deponije*

Ukupna koncentracija PBDE kongenera izmerena u uzorcima zemljišta sa izabраниh, potencijalno kontaminiranih lokacija, je između 4,43 i 729,1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . U uzorcima uzetih sa oboda deponija najveća koncentracija ukupnih PBDE-a je 67,43  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  izmerena u uzorku uzet sa prijemne zone Novosadske deponije. To je i najstariji deo deponije koji se koristio pre oko 30 godina. Postoje dve pretpostavke o prisustvu PBDE-a u tom delu deponije. Prva pretpostavka o prisustvu PBDE-a je zbog njihove perzistentnosti, a druga je zbog konstantnog odlaganja neselektovanog otpada u prijemnoj zoni odakle se dalje transportuje u zavisnosti od tipa otpada. Visoke koncentracije ukupnih PBDE-a su detektovane i u uzorcima sa deponije u Subotici (34,1  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) i u Bačkoj Topoli (32,40  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Najveći doprinos u ukupnoj sumi PBDE-a u uzorcima sa deponija imaju kongeneri BDE 209 i BDE 47. Koncentracije BDE 209 u uzorcima sa deponija su u opsegu od 1,65 to 65,8  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  apsolutno suvog zemljišta (a.s.z.). To je manje nego koncentracija koja je detektovana u blizini fabrike za proizvodnju BDE 209 u Kini (Li et al., 2015) ali u opsegu detektovanih koncentracija u blizini lokacije za reciklažu elektronskog otpada u Južnoj Kini (Wang et al., 2011). BDE 209 se uvek koristi u kombinaciji sa antimonom trioksidom u polimerima, uglavnom u polistirenu koji se koristi u televizijskoj industriji. BDE 209 se isto tako koristi/o i u proizvodnji polipropilenskih draperija, u mebl štofu, a može se naći i u nekim sintetičkim tepisima (EU RAR). Zbog široke upotrebe u predmetima koji se svakodnevno koriste, neizbežan je deo svakodnevnog otpada koji ljudi odlažu bez prethodne selekcije, pa je i zato i očekivana pojava BDE 209 kongenera u zemljištu pored deponija.

Sledeći kongener koja ima veliki udeo u ukupnih PBDE kongenera u uzorcima zemljišta sa deponijaje BDE 47. Najveća koncentracija od  $24,70 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  tog kongenera je detektovana u uzorku LX/14 uzorkovan sa oboda deponije u Bačkoj Topoli. BDE 47 je najzastupljeniji kongener (zajedno sa BDE 99) u komercijalnoj tehničkoj smeši BDE 99. Penta BDE (BDE 47) se koristi ili bio je korišten skoro isključivo kao fleksibilna poliuretanska (PUR) pena za nameštaj, presvlake u automobilima i domovima, ambalaži, elektronskoj opremi i u specijalizovanim aplikacijama u tekstilnoj industriji. BDE 47 je jedan od najzastupljenijih produkata fotodegradacije kongenera BDE 209 (Slika 2.11), pa je i očekivana pojava većih koncentracija tog kongenera u uzorcima sa povećanom koncentracijom BDE 209.

Grafički prikaz koncentracija PBDE-a u uzorcima pored deponija je prikazan na Slici 3.50.



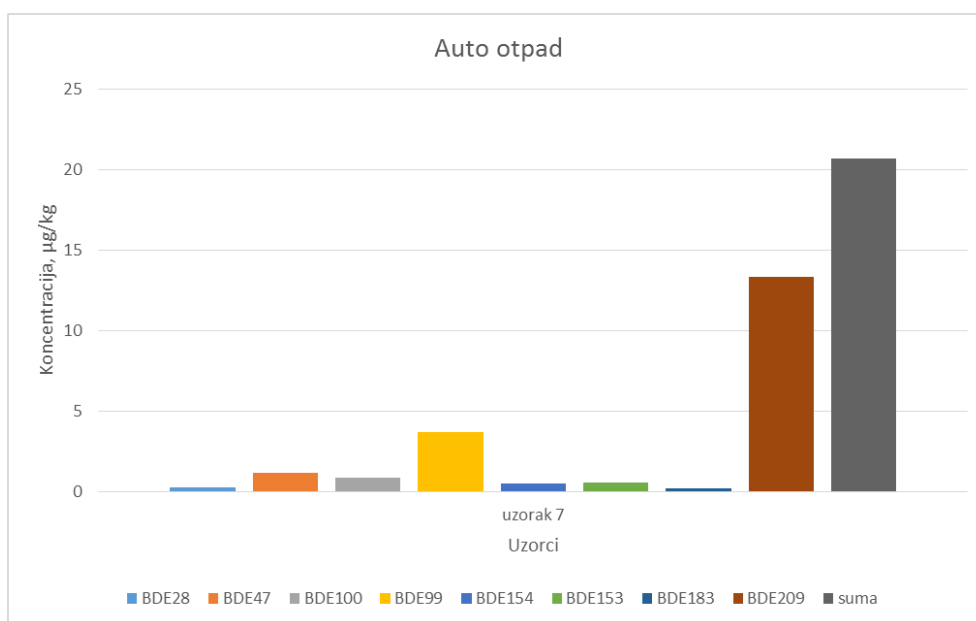
Slika 3.50. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima pored deponija

#### Auto otpad

Analizom rezultata uzorka LIV/7 koji je uzorkovan sa oboda placa na kome se nalazi radionica za automobile ali koristi se i kao auto-otpad (prisutni su stari

neupotrebljivi automobili, delovi automobila...) utvrđeno je prisustvo BDE 209 kongenera čija koncentracija u ovom slučaju iznosi  $13,32 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . BDE kongener koji je takođe detektovan u pomenutom uzorku je BDE 99 sa koncentracijom od  $371 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Kao što je ranije navedeno BDE 99 je glavna komponenta komercijalne smeše penta-BDE koja se, pored ostalog, koristi i u transportu odnosno u auto-enterijeru, presvlakama za sedišta i u nekim plastičnim i elektronskim delovima automobila. Drugi mogući izvor BDE 99 kongenera je proces fotodegradacije BDE 209 kongenera koji je prisutan na pomenutom placu.

Grafički prikaz koncentracija PBDE-a u uzorku LIV/7 je dat na Slici 3.51.

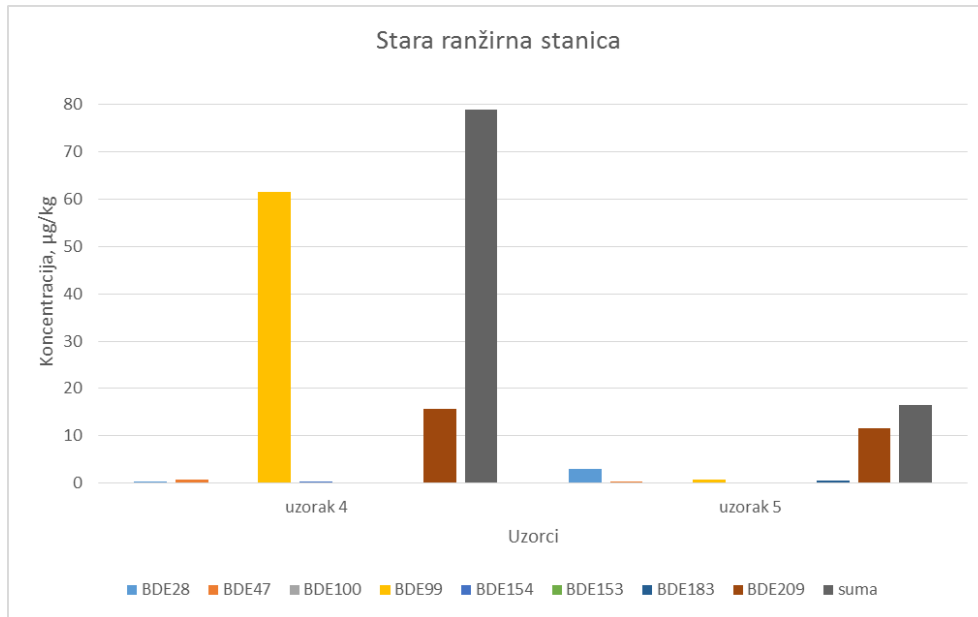


Slika 3.51. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima pored auto-otpada

#### Stara ranžirna stanica

Lokacija Stare ranžirne stanice, koja se danas koristi kao radionica za vozove, je izabrana zbog prisustva starih vagona koji su na toj lokaciji parkirani duže od 5, odnosno 8 godina, stari su više od 30 godina. Koncentracija ukupnih PBDE-a u uzorcima LII/4 i LII/5 iznosi  $78,84$  i  $16,48 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  a.s.z. respektivno. U LII/4 dominantan kongener je BDE 99 sa koncentracijom od  $61,59 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a sa nešto nižom koncentracijom od  $15,72 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  sledi BDE 209 kongener. U drugom uzorku (LII/5), uzet pored vagona koji

je pre 5 godina parkiran na tom mestu, najveći udeo u ukupnoj koncentraciji PBDE-a ima BDE 209 kongener sa koncentracijom od  $11,59 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Enterijer prevoznih sredstava, posebno sedišta, često sadrže značajne količine PBDE-a (Harrad et al., 2008), pa se pretpostavlja da su PBDE-ovi sa unutrašnjosti vagona transportovani u zemljištu pored. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima LII/4 i LII/5 je prikazan na Slici 3.51.

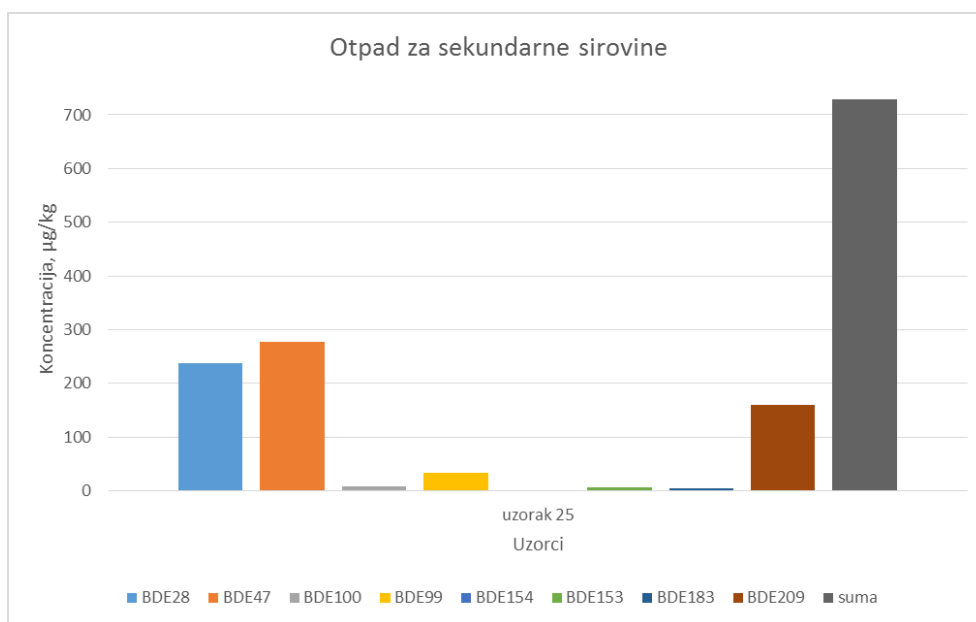


Slika 3.52. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima sa lokacije Stare ranžirne stanice

#### Otpad za sekundarne sirovine

Najkontaminiraniji uzorak zemljišta, u odnosu na PBDE kongenere, koji je bio uzorkovan u toku ovog istraživanja, je uzorak LXVIII/24, dobijen mešanjem četiri uzorka zemljišta uzeta sa oboda placa koji se koristi za otkup sekundarnih sirovina. Na samom placu primećeno je prisustvo delova starih automobila (metalni delovi i akumulatori) kao i stari kućni aparati (frižideri i veš mašine). Ukupna koncentracija PBDE kongenera je  $729,13 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  što je u rangu koncentracija ukupnih PBDE kongenera detektovane u Južnoj Kini u blizini lokacije za reciklažu električnog i elektronskog otpada (e-reciklaža) (Wang et al., 2011). Najzastupljeniji kongeneri su BDE 28 i BDE 47 sa koncentracijama od  $237,45$  i  $277,96 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  respektivno. BDE 47 ima najveći udeo u komercijalnoj smeši

pentaBDE koja se pored ostalog koristi i u elektronskoj opremi. Ranije je pokazano (Slika 2.3) da je jedan od najzastupljenijih produkata fotodegradacije BDE 47 kongenera je kongener BDE 28. Upravo zbog toga se očekuje istovremena pojava oba kongenera. U uzorku LXVIII/24 velika je i koncentracija BDE 209 kongenera i iznosi  $160,87 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  kao i kongenera BDE 99 od  $32,79 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  (Slika 3.53).



Slika 3.53. Grafički prikaz koncentracija osam PBDE kongenera u uzorcima sa lokacije za otkup sekundarnih sirovina

### 3.2.6. Analiza sadržaja teških metala u uzorcima zemljišta

U uzorcima zemljišta sa izabranih lokacija pored organskih zagađivača (PBDE) ispitivano je i prisustvo teških metala: Cd, Cr, Co, Cu, Ni, Fe, Mn, Pb i Zn. Dobijene koncentracije su prikazane u Tabeli 3.16.

Tabela 3.16. Koncentracija teških metala u uzorcima zemljišta

Koncentracija, $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a.d.s.										
Uzorak/Teški metali	Cd	Co	Cr	Pb	Cu	Fe	Mn	Ni	Zn	Hg
LI/1	0,29	12,07	57,21	19,75	23,52	34550	1062	43,37	143,9	0,039

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

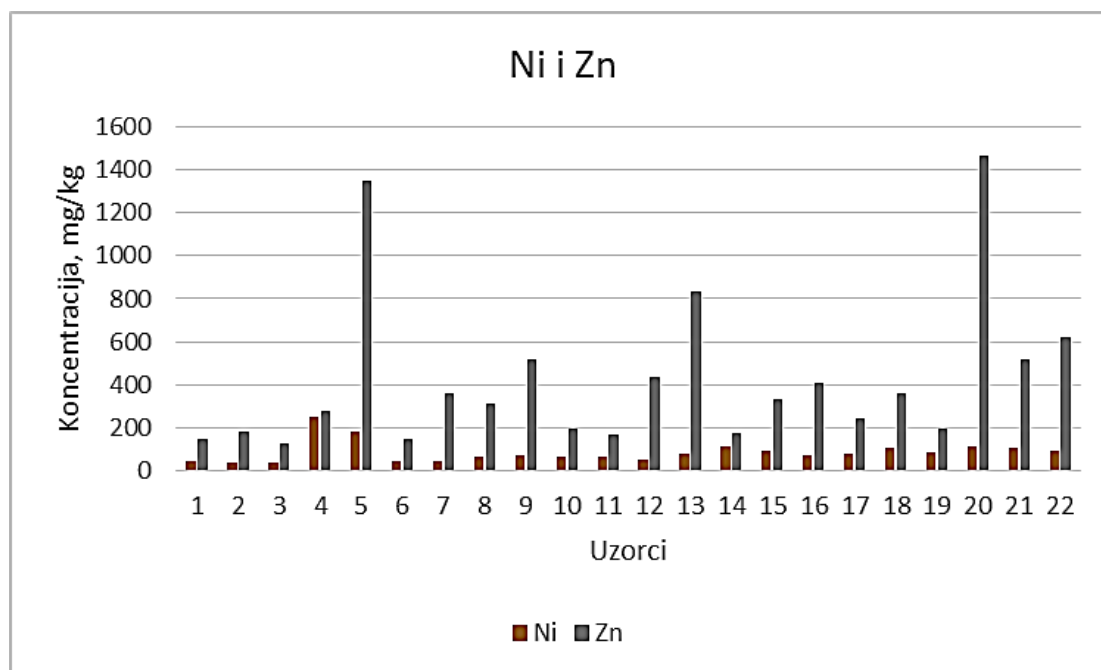
LI/2	0,09	9,53	36,00	50,12	29,23	25560	717,2	36,81	178,7	0,838
LI/3	0,16	8,24	29,31	9,65	11,19	22740	661,8	33,73	124,0	0,035
LII/4	3,15	13,76	105,3	164,6	199,2	47480	716,9	248,7	276,4	0,292
LII/5	1,53	14,11	83,53	638,0	236,0	61740	1048	178,8	1353	0,098
LIII/6	0,14	8,95	44,61	29,45	35,03	26970	821,1	41,32	143,0	0,081
LIV/7	0,34	9,54	45,37	51,99	43,72	30990	848,8	42,06	359,5	0,074
LV/8	4,71	12,35	59,62	42,63	103,4	30170	1203	61,95	310,0	0,097
LVI/9	0,66	9,33	61,44	34,63	208,1	28880	1008	73,13	520,7	0,081
LVII/10	0,52	9,32	47,65	380,1	33,29	27000	1019	61,55	191,2	0,084
LVII/11	0,22	9,25	51,55	23,84	23,59	26490	887,4	64,30	165,4	0,081
LVIII/12	0,33	7,87	49,86	25,44	422,2	22190	742,3	49,10	437,5	0,329
LIX/13	1,58	9,42	58,33	60,35	103,2	27270	838,3	78,94	831,2	0,243
LX/14	0,08	8,10	268,4	14,87	48,32	34490	3422	113,3	172,5	0,055
LXI/15	0,55	6,93	89,68	27,37	92,18	20380	737,2	94,09	328,9	0,217
LXI/16	0,42	5,48	69,21	38,28	123,2	18890	681,6	67,80	410,3	0,209
LXII/17	0,22	8,26	57,25	16,38	40,22	28780	931,4	74,83	239,4	0,066
LXIII/18	0,18	7,29	3,14	140,4	43,76	23500	780,3	103,8	361,7	0,284
LXIV/19	0,27	7,19	9,37	32,46	32,27	24310	999,0	87,01	193,8	0,138
LXV/20	0,70	11,46	39,26	68,21	134,8	52020	1217	108,8	1466	0,056
LXV/21	0,66	3,66	73,46	14,29	147,1	29990	1058	102,2	519,5	0,058
LXVI/22	0,83	5,33	149,2	15,34	287,8	34440	1059	94,67	624,0	0,095



granična vrednost*	0,8	9	100	85	36	50000**	2000**	35	140	0,3
remedijaciona vrednost*	12	240	380	530	190			210	720	10
* Službeni glasnik, RS 2010										
** Maksimalno dozvoljena granica u zemljištu (Ewers, 1991)										

### *Deponije*

Koncentracija teških metala Ni i Zn u svim uzorcima zemljišta uzorkovanih po obodu deponija je veća od graničnih vrednosti propisanih Uredbom o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa (Sl. glasnik RS, 88/2010). Granične minimalne vrednosti jesu one vrednosti na kojima su potpuno dostignute funkcionalne osobine zemljišta, odnosno one označavaju nivo na kome je dostignut održiv kvalitet zemljišta. A remedijacione vrednosti jesu vrednosti koje ukazuju da su osnovne funkcije zemljišta ugrožene ili ozbiljno narušene i zahtevaju remedijacione, sanacione i ostale mere. Najveće koncentracije od 108,80 mg·kg<sup>-1</sup> za Ni i 1466,00 mg·kg<sup>-1</sup> za Zn su izmerene u uzorku LXV/20 uzorkovan po obodu deponije u Staroj Pazovi. U dva uzorka zemljišta uzeta po obodu deponija u Crvenki i Staroj Pazovi koncentracije cinka prelaze propisane remedijacione vrednosti. Grafički prikaz koncentracija Ni i Zn je dat na Slici 3.54.



Slika 3.54. Koncentracije Ni i Zn u uzorcima zemljišta

Koncentracija bakra u 50% uzoraka je veća od propisane granične minimalne vrednosti, a najveća koncentracija od  $422,2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  je izmerena u uzorku sa deponije u Kuli, koja je preko propisane remedijacione vrednosti.

U devet uzoraka sa deponija detektovana je koncentracija kobalta veća od propisane granične minimalne vrednosti, a najveća koncentracija kadmijuma od  $4,71 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  je izmerena u uzorku LV/8 sa deponije u Žablju.

Sadržaj mangana je bio preko granične vrednosti samo u jednom uzorku uzet sa deponije u Bačkoj Topoli. Olovo je detektovano u svim uzorcima zemljišta ali samo u dva uzorka vrednost koncentracije olova je bila veća od propisane granične minimalne vrednosti.

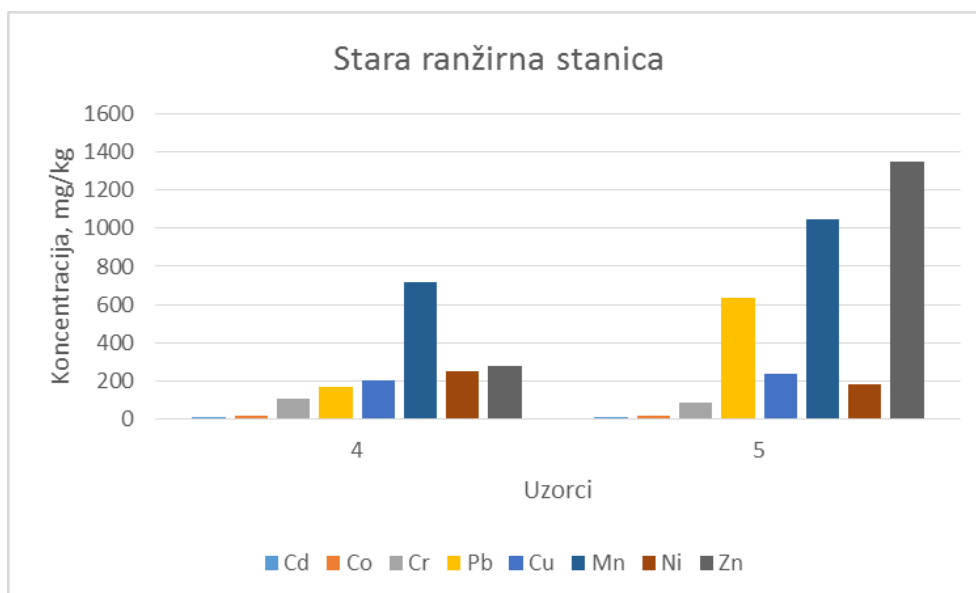
#### *Auto- otpad*

U uzorcima zemljišta uzetih pored placa koji se koristi kao auto- otpad i na kome je smeštena radionica za automobile nisu primećene ekstremno visoke koncentracije teških metala. Koncentracije Co, Cu i Ni su malo iznad propisanih graničnih vrednosti, a

koncentracija Zn je skoro 50% iznad granične vrednosti ali ipak je niža od propisane remedijacione vrednosti cinka u zemljištu.

#### *Stara ranžirna stanica*

Na lokaciji Stare ranžirne stanice koja se danas koristi kao radionica za popravku vozova situacija „zagađenosti“ sa teškim metalima je slična kao i kod PBDE-a. Skoro svi analizirani metali (Cd, Co, Cr, Pb, Fe) imaju koncentracije veće od propisanih graničnih vrednosti, a izmerene koncentracije Cu, Ni i Zn su veće i od propisane remedijacione vrednosti. Mn je jedini metal čija izmerena koncentracija u uzorku sa Stare ranžirne stanice je ispod propisane granične vrednosti. Grafički prikaz koncentracija teških metala u uzorcima sa Stare ranžirne stanice je prikazan na Slici 3.55.



Slika 3.55. Koncentracije teških metala u uzorcima zemljišta sa lokacije Stare ranžirne stanice

#### *Otpad za sekundarne sirovine*

Zbog prisustva velike količine motornog ulja u uzorku sa placa za otkup sekundarnih sirovina i zbog potencijalne opasnosti od posledice koje mogu da nastanu kao rezultat oslobađanja velike količine gasa (CO<sub>2</sub>), koje je nastalo pri mikrotalasne digestije uzorka LXVII/23, u uzorku nije analizirano prisustvo teških metala.

### 3.2.7. Analiza mogućih uticaja koncentracija teških metala, mehaničkih i hemijskih karakteristika zemljišta na sadržaj PBDE-a u zemljištu

Sa ciljem da se vidi da li postoji nekakva povezanost između koncentracija teških metala, mehaničkih i hemijskih karakteristika zemljišta i sadržaj PBDE-a u zemljištu i na taj način da se pretpostavi mogući zajednički antropogeni izvor, izračunati su koeficijenti korelacije i prikazani u Tabelama 3.17 i 3.18.

Analizom koeficijenata korelacije između koncentracija PBDE-a i teških metala može da se kaže da postoji veoma jaka/jaka pozitivna korelacija između Cr, Mn i BDE 47, Ni i BDE 99, Zn i BDE 100. Izračunat je dvostrani t-test, sa pragom značajnosti  $\alpha=0.05$  za 23 uzoraka i dobijeni rezultati za korelaciju između Cr, Mn i BDE 47, Ni i BDE 99, Zn i BDE 100 nam ukazuju na to da se nulta hipoteza ( $H_0$ =korelacija nije statistički značajna) odbacuje odnosno da je korelacija statistički značajna.

U Tabeli 3.17 prikazani su koeficijenti korelacije između koncentracija PBDE-a i hemijskih karakteristika uzorkovanog zemljišta. Analizom koeficijenata može se zaključiti da postoji veoma jaka pozitivna korelacija između šest BDE kongenera (osim BDE 99 i 154). U odnosu na utvrđene korelacije između PBDE-a i hemijskih karakteristika zemljišta dobijeni su očekivani rezultati. Poznato je (Nam et al., 2008) da sa povećanjem procenta organskog ugljenika, a time i humusa, u zemljištu povećava se i procenat adsorpcije PBDE-a (prvenstveno visoko bromovanih kongenera). Dobijeni koeficijenti korelacije ukazuju na jako pozitivnu korelaciju između humusa i prisutnog azota u zemljištu sa jedne strane i svih osam PBDE kongenera sa druge strane. Promena pH vrednosti zemljišta malo utiče na promenu koncentracije PBDE-a. Primećuje se slaba negativna korelacija sa skoro svim PBDE kongenerima (osim BDE 47) što ukazuje na smanjenje koncentracije PBDE-a uz povećanje pH vrednosti zemljišta.

Tabela 3.17. Pearsonova korelaciona matrica između koncentracija PBDE-a i teških metala

	<i>BDE</i> 28	<i>BDE</i> 47	<i>BDE</i> 100	<i>BDE</i> 99	<i>BDE</i> 154	<i>BDE</i> 153	<i>BDE</i> 183	<i>BDE</i> 209	<i>Cd</i>	<i>Co</i>	<i>Cr</i>	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Fe</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>
<i>BDE28</i>	1,00																
<i>BDE47</i>	0,09	1,00															
<i>BDE100</i>	0,42	0,22	1,00														
<i>BDE99</i>	-0,10	-0,03	-0,06	1,00													
<i>BDE154</i>	0,29	0,12	0,86 <sup>b</sup>	0,20	1,00												
<i>BDE153</i>	0,26	0,18	0,93 <sup>b</sup>	-0,06	0,91 <sup>b</sup>	1,00											
<i>BDE183</i>	0,67 <sup>a</sup>	0,01	0,57	-0,14	0,33	0,35	1,00										
<i>BDE209</i>	-0,10	-0,09	-0,04	0,11	0,13	0,06	0,28	1,00									
<i>Cd</i>	0,00	-0,15	-0,05	0,46	0,03	-0,07	-0,02	-0,06	1,00								
<i>Co</i>	0,00	-0,10	0,02	0,39	0,27	0,14	-0,02	0,35	0,52	1,00							
<i>Cr</i>	-0,02	0,78 <sup>a</sup>	-0,11	0,17	-0,10	-0,16	-0,12	-0,06	0,07	-0,07	1,00						
<i>Pb</i>	0,12	-0,14	-0,12	0,12	-0,07	-0,10	0,16	-0,02	0,20	0,49	-0,03	1,00					
<i>Cu</i>	0,52	-0,09	0,08	0,19	0,07	-0,01	0,16	-0,22	0,24	0,00	0,20	0,16	1,00				
<i>Fe</i>	0,02	0,11	0,21	0,34	0,43	0,35	0,04	0,16	0,35	0,67 <sup>a</sup>	0,25	0,60 <sup>a</sup>	0,28	1,00			
<i>Mn</i>	-0,09	0,90 <sup>b</sup>	-0,05	-0,12	-0,06	0,01	-0,21	-0,03	-0,05	0,00	0,81 <sup>b</sup>	-0,05	-0,10	0,22	1,00		
<i>Ni</i>	0,03	0,15	0,00	0,73 <sup>a</sup>	0,18	0,01	-0,01	-0,06	0,43	0,36	0,35	0,47	0,34	0,68 <sup>a</sup>	0,14	1,00	
<i>Zn</i>	0,41	0,03	0,60 <sup>a</sup>	-0,09	0,55	0,58	0,43	-0,16	0,17	0,27	0,00	0,45	0,46	0,69 <sup>a</sup>	-0,02	0,39	1,00

<sup>a</sup>0,6 - 0,79 - jaka korelacija

<sup>b</sup>0,8 - 1 – veoma jaka korelacija

Tabela 3.18. Pearsonova korelaciona matrica između koncentracija PBDE-a i hemijskih karakteristika zemljišta

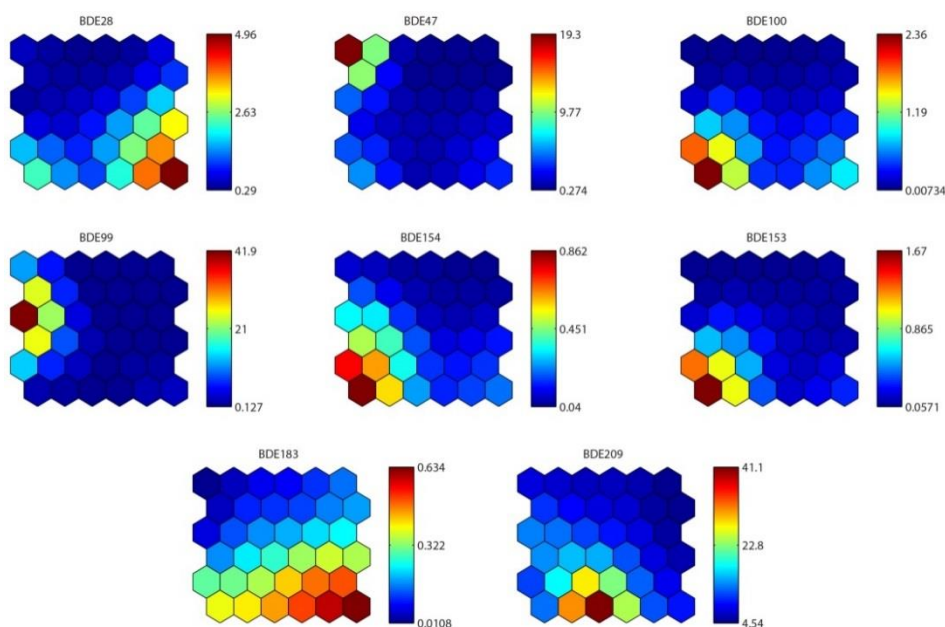
	<i>BDE28</i>	<i>BDE47</i>	<i>BDE100</i>	<i>BDE99</i>	<i>BDE154</i>	<i>BDE153</i>	<i>BDE183</i>	<i>BDE209</i>	<i>total</i>	<i>pH/H2O</i>	<i>pH/KCl</i>	<i>CaCO3</i>	<i>Humus</i>	<i>P2O5</i>	<i>K2O</i>	<i>Ukupni N</i>
<i>BDE28</i>	1,00															
<i>BDE47</i>	1,00	1,00														
<i>BDE100</i>	0,93	0,93	1,00													
<i>BDE99</i>	0,43	0,43	0,38	1,00												
<i>BDE154</i>	0,10	0,10	0,41	0,23	1,00											
<i>BDE153</i>	0,96	0,95	0,99	0,40	0,36	1,00										
<i>BDE183</i>	0,97	0,96	0,95	0,39	0,17	0,95	1,00									
<i>BDE209</i>	0,93	0,92	0,85	0,44	0,13	0,89	0,92	1,00								
<i>total</i>	0,99	0,99	0,92	0,51	0,14	0,95	0,97	0,95	1,00							
<i>pH/H2O</i>	-0,02	0,03	-0,08	-0,34	-0,25	-0,08	-0,06	-0,06	-0,04	1,00						
<i>pH/KCl</i>	-0,02	0,03	-0,03	-0,33	-0,18	-0,05	-0,04	-0,12	-0,05	0,94	1,00					
<i>CaCO3</i>	-0,09	-0,09	-0,02	-0,68	-0,15	-0,06	-0,02	-0,17	-0,17	0,25	0,40	1,00				
<i>Humus</i>	0,65	0,63	0,61	0,19	0,07	0,60	0,71	0,61	0,63	-0,05	-0,12	-0,03	1,00			
<i>P2O5</i>	-0,24	-0,26	-0,32	-0,14	-0,27	-0,33	-0,25	-0,38	-0,29	-0,06	-0,06	0,02	0,14	1,00		
<i>K2O</i>	-0,11	-0,13	-0,08	-0,21	-0,04	-0,15	-0,03	-0,20	-0,16	0,24	0,37	0,32	0,21	0,47	1,00	
<i>Ukupni N</i>	0,65	0,63	0,60	0,19	0,07	0,60	0,71	0,61	0,63	-0,04	-0,11	-0,04	1,00	0,15	0,22	1,00

### 3.2.8. Rezultati dobijeni upotrebom samoorganizovanih mapa

U ovoj studiji, kao što smo i ranije rekli, koristeći samoorganizovane mape pokušali smo da vidimo da li može da se detektuje grupisanje uzoraka na osnovu koncentracija BDE kongenera, mehaničkog sastava zemljišta i na osnovu koncentracija teških metala u analiziranim uzorcima zemljišta. Za ovu svrhu istrenirane su SOM koristeći (1) samo koncentracije BDE kongenera, zatim (2) koncentracije BDE kongenera i mehaničke i hemijske karakteristike zemljišta i (3) samo koncentracije teških metala.

Pre početka treniranja SOM-a iz skupa podataka izbačeni su uzorak br. 25 kod (1) i (2) treninga i uzorci br. 24 i 25 kod (3) treninga. Uzorak br. 25 je izbačen zbog prevelike vrednosti koncentracija BDE kongenera i koncentracija teških metala što bi uticalo na mapiranje svih ostalih uzoraka, a u uzorku br. 24 nisu bili analizirani teški metali zato što je pri spaljivanju tog zemljišta, u mikrotalasnoj peći, došlo je do eksplozije zbog nepoznatih razloga.

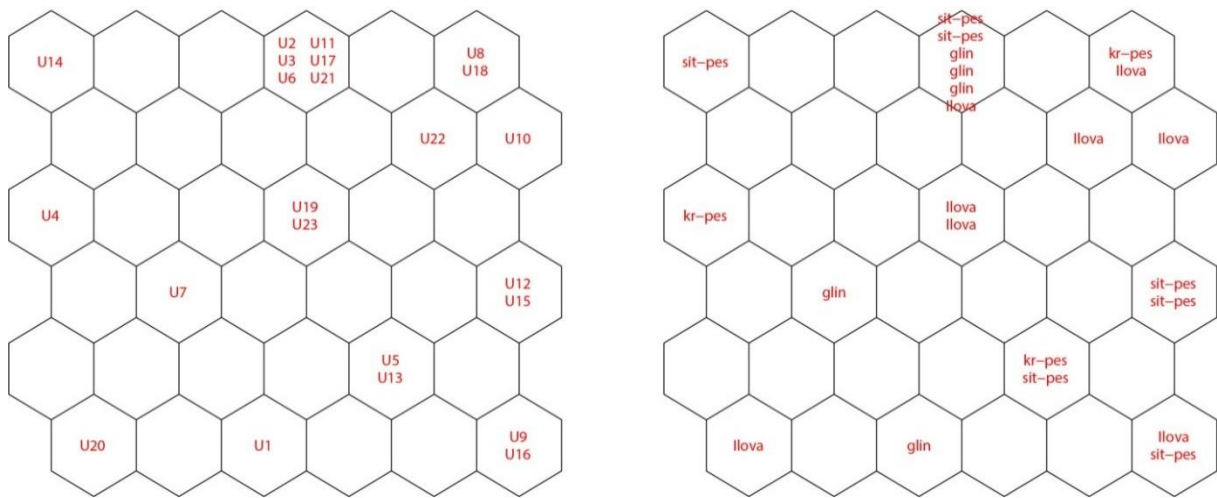
Slojevi koeficijentata samoorganizovanih mapa, koji su bili trenirani koristeći samo koncentracije BDE kongenera su prikazani na Slici 3.56.



Slika 3.56. Slojevi SOM-a koji odgovaraju koncentracijama osam BDE kongenera

Na ovoj slici boje predstavljaju koncentracije, tako da hladne boje (od plave prema zelenoj) označavaju niže koncentracije, a tople boje (od žute prema crvenoj) veće

koncentracije. Analizom prikazanih slojeva može se reći da su uzorci na osnovu koncentracija BDE-a dobro grupisani. Na osnovu toga uzorci su podeljeni u četiri grupe: uzorci sa najvećom koncentracijom BDE 28 kongenera (dole desno u SOM-u), uzorci u kojima prevladavaju kongeneri koji su sastavni deo penta-BDE smeše (krajnji levi deo SOM-a), uzorci sa velikom koncentracijom BDE 209 kongenera (donji centralni deo SOM-a) i uzorci sa niskom koncentracijom ukupnih BDE kongenera (gornji desni i u gornji središnji deo mape) (Slika 3.57).



Slika 3.57. Neuron SOM-a sa obeleženim uzorcima

Posmatrajući grupisanost uzoraka u SOM-u može se zaključiti sledeće:

- Pod uticajem BDE 28 kongenera odnosno njegove koncentracije, uzorci 9, 12, 15 i 16 su smešteni u donjem desnom uglu SOM-a. (Slika 3.56) U suštini to su uzorci koji imaju i najveću koncentraciju BDE 28 u posmatranom skupu uzoraka.
- Osnovne komponente komercijalne smeše penta-BDE su BDE 47, BDE 99 i BDE 100. Koncentracija tih kongenera je uticala na lokalizaciju uzorka 4 i 14 u gornjem levom uglu SOM-a (Slika 3.57). Zbir koncentracija BDE kongenera koji ulaze u sastav smeše penta BDE za uzorak 4 iznosi  $62,36 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , a za uzorak 14 iznosi  $25,90 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Najmanji udeo u toj koncentraciji ima kongener BDE 100 pa zbog toga on najmanje utiče na položaj uzorka u SOM (Slika 3.57).
- Koncentracija BDE 209 kongenera u najvećoj meri utiče na poziciju uzorka 1 koji je smešten u donjem centralnom delu SOM-a i delimično na uzorke 7, 19 i 23 u centralnom delu SOM-a. Kod uzorka 4 i pored toga što je koncentracija BDE 209

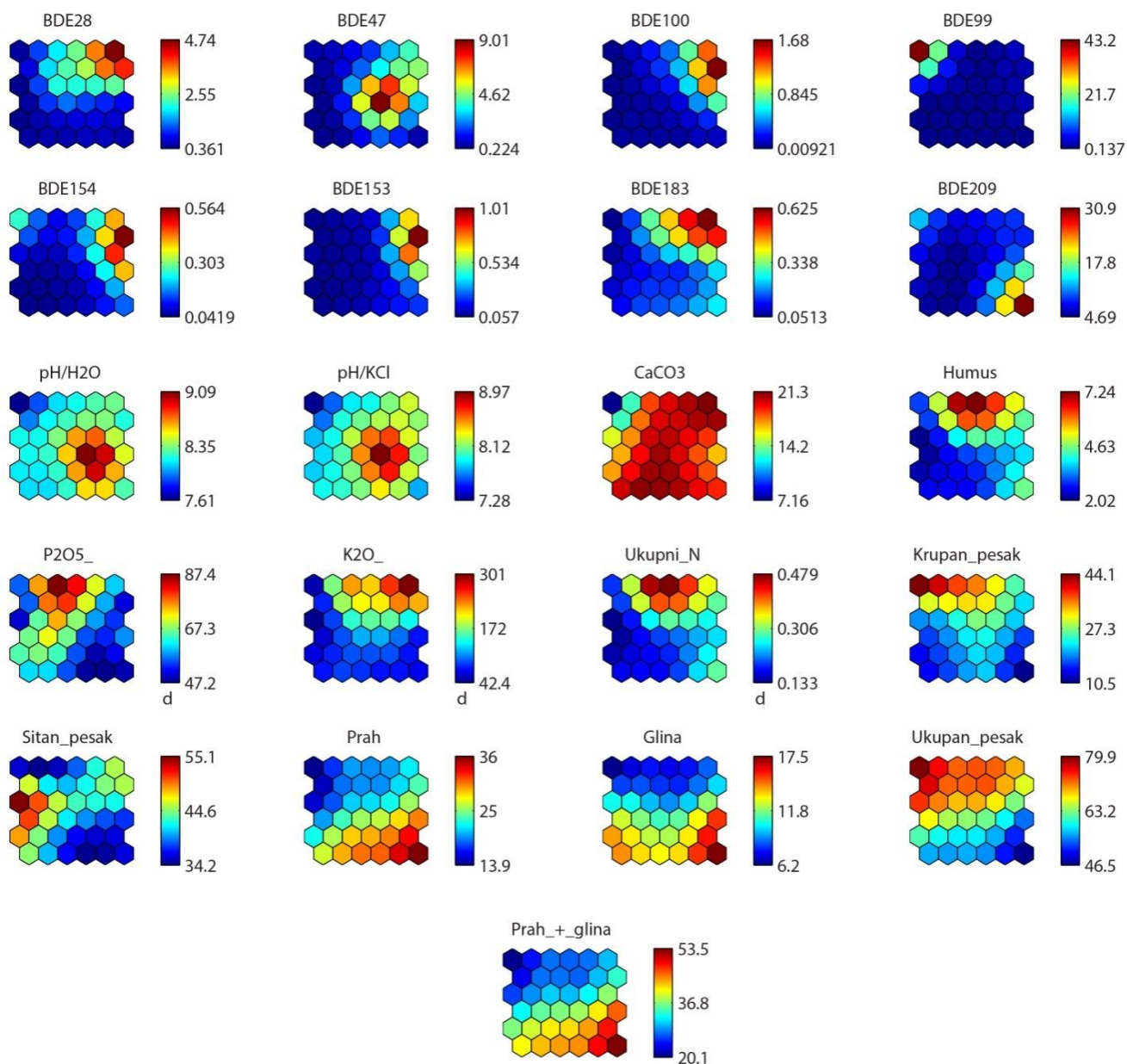


kongenera velika, veći je uticaj BDE 28 kongenera (zbog veće koncentracije), pa se zbog toga ne nalazi u centralnom delu SOM-a (Slika 3.56). Na uzorak 20 utiču dva faktora tj. koncentracija BDE 209 i penta-BDE kongenera, pa je zbog toga smešten u donjem levom uglu SOM-a.

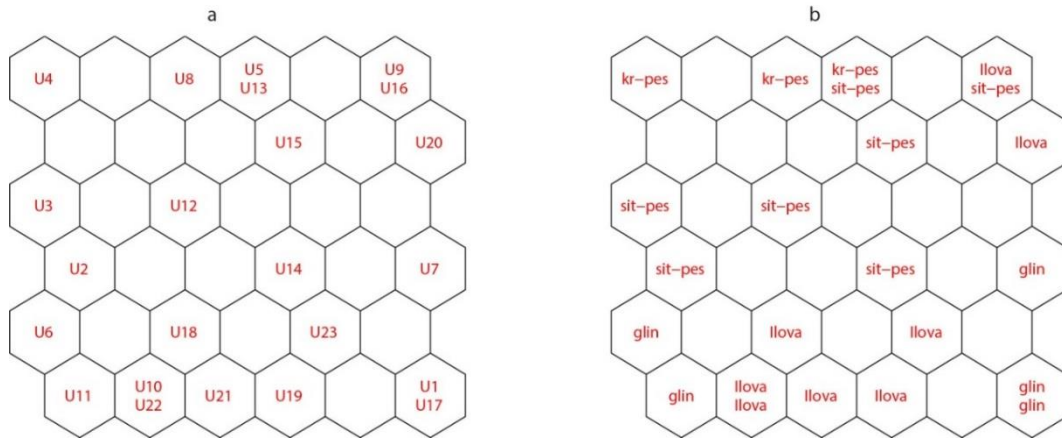
- Uzorci koji imaju najniže vrednosti za ukupnu koncentraciju BDE kongenera su grupisani u gornjem centralnom delu i gornjem desnom uglu SOM-a (Slika 3.56)

Na osnovu analize samoorganizovane mape može se reći da se u gornjem levom uglu nalaze uzorci sa visokim sadržajem tetra i penta kongenera (penta BDE smeše), u donjem centralnom delu su uzorci sa visokom koncentracijom BDE 209 kongenera, a u donjem desnom uglu uzorci sa visokom koncentracijom BDE 28 kongenera. Ostali kongeneri imaju niske koncentracije pa je zbog toga njihov uticaj na raspored uzoraka u SOM-u mali.

Kao što je bilo navedeno na početku ovog dela istrenirane su SOM koristeći ne samo hemijske karakteristike analiziranih uzoraka (odnosno: koncentracije BDE), već i mehaničke i hemijske karakteristike zemljišta. Slojevi koeficijenata istrenirane SOM gde je mapiranje urađeno pod uticajem hemijskih i mehaničkih karakteristika uzorkovanog zemljišta i koncentracija BDE kongenera su prikazani na Slici 3.58. Analizom dobijenih slojeva neurona može se zaključiti da mehaničke karakteristike zemljišta u velikoj meri utiču na grupisanje uzoraka u SOM-u tako što su uzorci koji imaju veći procenat peska smešteni u gornjem delu mape, a uzorci sa većim procentom gline su smešteni u donjem delu SOM-a (Slika 3.59). Slojevi mape koji odgovaraju koncentracijama BDE kongenera nam ukazuju na to da se kongeneri BDE 28, BDE 100, BDE 99 BDE 154, BDE 153 i BDE 183 u većoj meri zadržavaju (prisutni su) u peskovitom zemljištu, a koncentracija BDE 209 kongenera je veća u zemljištu sa većim procentom gline. U odnosu na hemijska svojstva uzorkovanog zemljišta se može primetiti da veći procenat humusa, ukupnog azota, fosfata i kalijuma pozitivno utiče na zadržavanju svih BDE kongenera osim BDE 209 čija koncentracija je veća u zemljištu koje ima manje vrednosti spomenutih materija odnosno jedinjenja.



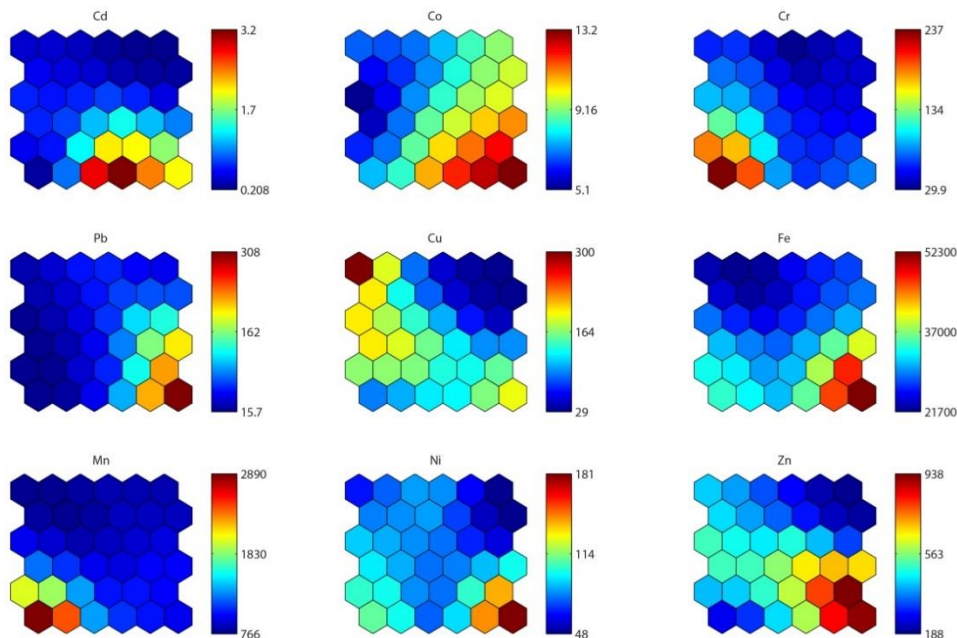
Slika 3.58. Slojevi SOM-a istrenirane koristeći koncentracije analiziranih BDE kongenera i mehaničke karakteristike zemljišta



Slika 3.59. Neuroni SOM-a sa obeleženim (a) rednim brojevima uzoraka i sa (b) tipovima zemljišta sa kojih su uzeti uzorci

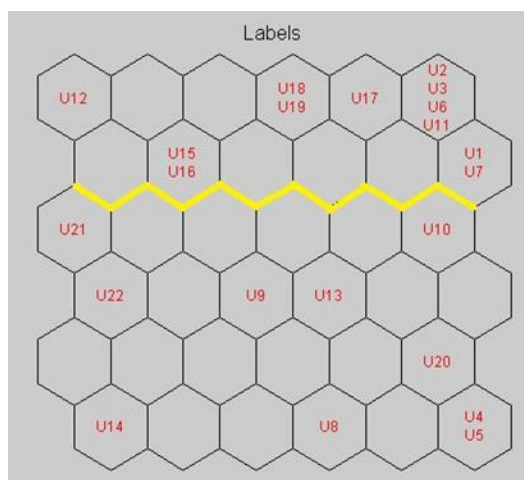
Na osnovu prethodne analize se može zaključiti da se u gornjem delu SOM-a nalaze uzorci zemljišta koji sadrže veći procenat peska, humusa, azota, kalijuma i fosfata, a sve to utiče na veće zadržavanje posmatranih BDE kongenera, osim na BDE 209 kongenera. Uzorci koji imaju veće koncentracije BDE 209 kongenera su smešteni u donjem delu SOM-a.

Grupisanje uzoraka na osnovu koncentracija teških metala je posmatrano na slojevima SOM-a prikazanih na Slici 3.60.



Slika 3.60. Slojevi SOM-a istrenirane koristeći koncentracije teških metala

Analizom pojedinačnih slojeva se može primetiti da su uzorci koji imaju veće koncentracije teških metala Cd, Co, Cr, Pb, Fe, Mn, Ni i Zn smešteni u donjem delu mape. Najkontaminiraniji uzorci (u odnosu na teške metale) (4, 5 i 20) se nalaze u donjem desnom uglu mape (Slika 3.61). U gornjem delu mape su smešteni uzorci nižom koncentracijom teških metala. Jedini izuzetak je uzorak 12 koji ima visoku koncentraciju bakra od 422,2 mg·kg<sup>-1</sup>, ali zbog niskih vrednosti ostalih teških metala i on je smešten u gornjem delu mape.



Slika 3.61. Neuron SOM-a sa rednim brojevima uzoraka

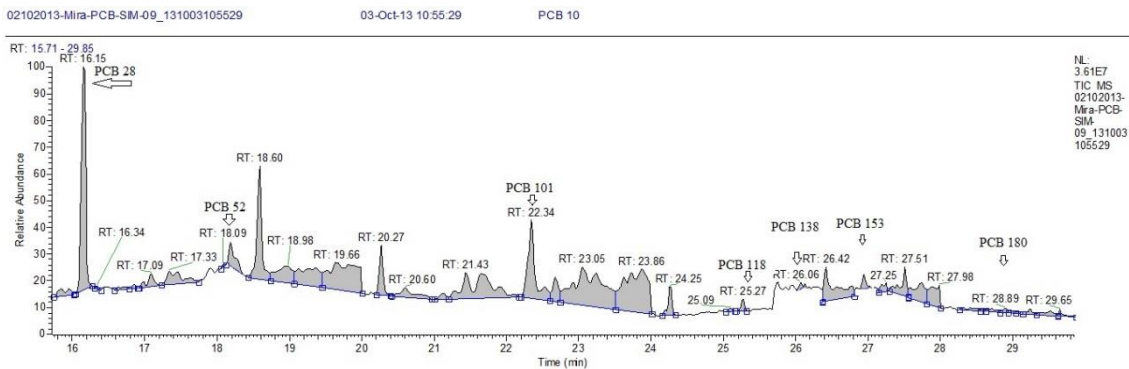
### 3.2.9. Analiza sadržaja PCB kongenera u zemljištu

U potencijalno kontaminiranom zemljištu pored transformatora, koji sadrži PCB ulje, analizirano je prisustvo 7 PCB kongenera i određena je njihova koncentracija. Dobijeni rezultati su prikazani u Tabeli 3.19.

Tabela 3.19. Koncentracija 7 PCB kongenera u uzorovanom zemljištu

Uzorak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
	mg·kg <sup>-1</sup> a.s.z.										
vlaga, %	1,38	1,27	1,07	1,33	1,05	1,31	1,47	1,21	1,31	1,71	LOD
Bal 28	0,620	0,244	0,225	0,443	0,799	0,470	0,450	0,319	0,501	0,309	0,5
Bal 52	0,002	0,002	0,003	0,001	0,001	0,002	0,003	0,0001	0,0004	0,002	0,5
Bal 101	0,026	0,140	0,026	0,034	0,019	0,046	0,041	0,001	0,002	0,049	0,5
Bal 118	0,006	0,041	0,008	0,006	0,003	0,003	0,004	0,002	0,002	0,022	0,5
Bal 138	0,025	0,006	0,020	0,010	0,038	0,021	0,012	0,015	0,013	0,244	0,5
Bal 153	0,008	0,008	0,010	0,006	0,006	0,010	0,016	0,099	0,004	0,133	0,5
Bal 180	0,011	0,011	0,017	0,019	0,006	0,007	0,011	0,004	0,004	0,028	0,5
Ukupno	0,698	0,452	0,308	0,519	0,872	0,559	0,536	0,440	0,526	0,787	

Nađene vrednosti sadržaja PCB-a se kreću u opsegu od 0,308 do 0,872 mg·kg<sup>-1</sup> a.s.z. Uzorak br. 10 sa sadržajem PCB od 0,787 mg·kg<sup>-1</sup> je uzorak koji je uzet iz uljne jame. Na Slici 3.62 je prikazan hromatogram uzorka br. 10. Na hromatogramu se može uočiti prisustvo i drugih jedinjenja iz ove grupe kao i to da je najzastupljeniji trihlorobifenil (PCB 28).



Slika 3.62. Hromatogram uzorka br.10

U uredbi o zemljištu (Sl. list 88/2010) definisana je granična vrednost od 0,02 mg·kg<sup>-1</sup> kao i vrednost koja ukazuje na značajnu kontaminaciju od 1 mg·kg<sup>-1</sup> zemljišta za ukupan sadržaj PCB kongenera (kao zbir PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153 i PCB 180). Rezultati ukazuju da su PCB kongeneri migrirali iz uljne jame i da je njihova koncentracija blizu vrednosti koje ukazuju na značajnu kontaminaciju zemljišta.

#### 4. ZAKLJUČCI

Zagađenje zemljišta može imati trajne socioekonomske posledice i uticaj po životnu sredinu, što može uzrokovati ekstremno tešku i skupu remedijaciju. Zagađenje može ozbiljno uticati na sposobnost zemljišta da izvršava neke od njegovih osnovnih funkcija, može uticati na ljudsko zdravlje direktnim kontaktom ili uključivanjem u lanac ishrane. Da bi se izradio Inventar kontaminiranih lokacija koji predstavlja sastavni deo informacionog sistema zaštite životne sredine, potrebno je što više podataka o potencijalno zagađenim i zagađenim lokalitetima kao što su:

- odlagališta otpada;

- lokacije privrednih subjekata-operatera, odnosno lokacije čije zagađenje prouzrokuju aktivne ili neaktivne instalacije, ili operateri u čijem su okruženju deponovane opasne materije;
- lokacije udesa, odnosno lokacije zagađene usled vanrednih događaja, uključujući i kvarove;
- industrijski devastirane lokacije (brownfield lokacije) na kojima su se obavljale delatnosti koje su mogle da kontaminiraju zemljište.

U 2012. godini u Republici Srbiji ukupno je identifikovano 384 lokaliteta koji obuhvataju potencijalno kontaminirane lokalitete (90.4%), kontaminirane lokalitete (7.6%) i lokalitete na kojima je izvršena remedijacija (2.0%) (Sl. Glasnik R.S. br. 37/2011).

Analiza udela glavnih tipova lokalizovanog zagađenja zemljišta u ukupnom broju identifikovanih lokaliteta pokazuje da najveći udeo imaju javno-komunalne deponije sa 43.5%, zatim eksploatacija i prerada nafte sa 22.5%, deponije industrijskog otpada sa 11.8% lokaliteta i industrijsko komercijalni lokaliteti sa 10.2% („Službeni glasnik RS”, broj 112/09).

Otpad postaje sve veći i veći problem za ljude i životnu sredinu. Upravljanje otpadom kao i problem odlaganja otpada nisu samo problem određenog regiona ili države. To je globalni problem koji nepovratno oštećuje prirodne resurse. Sa aspekta zagađenja zemljišta, najznačajniji izvori kontaminacije su industrija i aktivnosti tretmana i odlaganja otpada.

Na području Srbije postoji preko 160 deponija (44 na teritoriji Vojvodine) koja su u nadležnosti javno-komunalnih preduzeća, i veliki broj divljih deponija, koje predstavljaju poseban problem sa aspekta zaštite životne sredine i zdravlja ljudi. Prema zvaničnim podacima, na lokacijama postojećih deponija u Vojvodini do sada je rađen jako mali broj istraživanja u pogledu kvaliteta zemljišta i prisustva organskih i neorganskih polutanata u njemu.

Od organskih polutanata posebno su interesantne dugotrajne organske zagađujuće supstance (POPs), čija proizvodnja i upotreba je delimično regulisana *Stokholmskom konvencijom* o POPs-ovima. Srbija je potpisnik konvencije pa se time obavezala, pored

ostalog, da će identifikovati zagađene lokacije/područja, da će sprovesti mere obnavljanja (remedijacije) na način koji je povoljan za životnu sredinu i da će vršiti sistematski monitoring ovih supstanci u životnoj sredini.

Ovo istraživanje je sprovedeno sa ciljem proširivanja dosadašnjih saznanja u okviru mera za identifikaciju potencijalno kontaminiranih područja, što je u skladu sa Nacionalnim implementacionim planom za sprovođenje *Stokholmske konvencije* kao i sa ciljem dobijanja informacija o prisustvu polibromovanih difenil etera u zemljištu, koji predstavljaju supstance koje su od nedavno na POPs listi konvencije. Dobijeni rezultati o PBDE-ovima u zemljištu u ovoj disertaciji su prvi objavljeni podaci za teritoriju Vojvodine, a i Srbije u čemu se ogleda poseban značaj ovog istraživanja.

Da bi se ukazalo na probleme koje nastaju u životnoj sredini kao posledica prisustva PBDE-a u prvom segmentu teorijskog dela istraživanja su obrađeni sledeći elementi:

- **Zagađujuće supstance u životnoj sredini** kroz definisanje usporivača gorenja i PBDE-a kao deo te velike grupe hemikalija; opis fizičkih i hemijskih osobina PBDE-a sa posebnim akcentom na osam BDE kongenera koji su zbog svojih karakteristika i rasprostranjenosti od primarnog značaja u odnosu na ostale kongenere; definisanje mehanizma delovanja; pregled informacija o proizvodnji i upotrebi PBDE-a kod nas i u svetu.
- **Prisustvo PBDE-a u životnoj sredini** preko pregleda podataka iz literature o prisustvu PBDE-a u vazduhu, površinskim i podzemnim vodama kao i u zemljištu, izvori zagađenja životne sredine, način transporta PBDE-a u životnoj sredini. Analiziran je životni ciklus BDE kongenera i praćena je njihova transformacija pod uticajem spoljašnjih uslova, pri čemu su detektovani produkti degradacije višebromovanih PBDE-a. U tom kontekstu je zaključeno da i pored toga što je proizvodnja i upotreba PBDE-a zabranjena u Evropi (od 2006. do 2010. u zavisnosti o kojoj zemlji i kom kongeneru je reč) i u Americi (od 2007. do 2011.) PBDE kongeneri su i dalje prisutni u životnoj sredini, prvo zbog njihove perzistentnosti, a drugo zbog nekontrolisanog odlaganja tečnog i čvrstog otpada koji sadrži te supstance.
- **Uticaj PBDE-a na ljude**-kroz analizu podataka o njihovom uticaju na endokrini sistem, kao i njihovu tirotoksičnost, estrogenost i kancerogenost i zaključeno je

da su skoro svi dostupni podaci dobijeni pomoću analiza i eksperimenata rađeni na životinjama, a podaci o uticaju PBDE-a na ljudima su jako siromašni i dobijaju se samo pri nenamernoj ljudskoj izloženosti uticaju PBDE-a.

- **Zagađivanje zemljišta PCB kongenerima** preko pregleda podataka iz literature o prisustvu PCB-a u životnoj sredini, karakteristika PCB-a koji utiču na njihovu perzistentnost i uticaj na ljude.
- **Zagađivanje zemljišta teškim metalima** kroz definisanje teških metala, identifikaciju antropogenih i prirodnih izvora teških metala i identifikaciju faktora koji utiču na njihovu pokretljivost u zemljištu. Teški metali su nepromjenjive, nerazgradljive i perzistentne zagađujuće materije. Na njihovu pokretljivost u zemljištu utiču mnogi faktori, kao što su vlažnost zemljišta, pH, oksidoredukcioni potencijal, prisustvo supstanci sa kojima metali mogu da stvaraju komplekse, temperatura i prisustvo jonoizmenjivačkog materijala. U većini slučajeva teški metali se akumuliraju u površinskom sloju zemljišta.
- **Zakonodavstvo** - kroz analizu zakonske regulative u svetu i u Srbiji propisanom prvenstveno *Stokholmskom konvencijom* kojom se direktno i indirektno kontroliše štetno dejstvo POPs supstanci na ljude i na životnu sredinu, preko utvrđivanja zabrane ili ograničenja proizvodnje, spoljnotrgovinskog prometa i upotrebu POPs hemikalija, kao i definisanje obaveza, država potpisnica Konvencije, da smanje, odnosno eliminišu emisiju POPs jedinjenja u životnu sredinu. Obaveze koje je Srbija preuzela potpisivanjem Konvencije sprovode se kroz nekoliko donešenih zakona gde se zajedno sa POPs-ovima regulišu i PBDE supstance kao deo te velike grupe štetnih jedinjenja. PBDE-ovi se spominju u *Pravilniku o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korištenja hemikalija* koje predstavljaju neprihvatljiv rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu sa akcentom na penta BDE i okta BDE, zatim u *Pravilniku o listi električnih i elektronskih proizvoda*, merama zabrane i ograničenja korištenja električne i elektronske opreme koja sadrži opasne materije, načinu i postupku upravljanja otpadom od električnih i elektronskih proizvoda kao i u *Zakonu o upravljanju otpadom*, pomoću kojih se definišu pravila korištenja, rukovanja i odlaganja proizvoda koji sadrže PBDE kongenere.



U drugom delu teorijskog dela istraživanja, detaljno su predstavljene i analizirane analitičke metode za kvalitativno i kvantitativno određivanje PBDE-a, hemometrijske metode analize kao i postupak validacije analitičke metode. S toga su u drugom segmentu teorijskog dela istraživanja detaljno obrađeni sledeći elementi:

- **Ekstrakcione metode** - kroz analizu i detaljan opis ekstrakcionih tehnika koje se koriste za ekstrakciju PBDE kongenera iz zemljišta sa osvrtom na prednosti i nedostatke koje svaka metoda ima.
- **Metode prečišćavanja uzorka** - kroz analizu i detaljan opis metoda za prečišćavanje ekstrakta koje se odvijaju u nekoliko koraka, opis dostupnih metoda za uklanjanje masti i metoda uklanjanja ostalih jedinjenja koja mogu da smetaju u toku instrumentalne analize PBDE-a.
- **Instrumentalne metode** - kroz analizu dostupnih podataka iz literature o korištenim instrumentalnim metodama za kvalitativnu i kvantitativnu analizu PBDE-a u zemljištu, detaljan opis parametara instrumenta kao što su: tip i dužina kolone, temperatura injektovanja, temperatura detektora, temperaturni program kolone, tip gasa nosača, tip detektora. Zaključeno je da u odnosu na efikasnost i cenu najbolji rezultat daju: split/splitless tehnika ubrizgavanja uzorka, temperatura detektora do 300 °C i kratka kolona (10 do 15 m u slučaju GC ili 60 m u slučaju GC-MS).
- **Hemometrijske metode analize** - kroz opis metode eksperimentalnog dizajna koji predstavlja hemometrijski alat za optimizaciju metode sa posebnim akcentom na 3<sup>2</sup> eksperimentalni dizajn koji se koristi za optimizaciju dva izabrana faktora koja se menjaju u tri nivoa i utiču na prinos reakcije. Opisane je još jedna hemometrijska tehnika koja koristi samoorganizovane mape (SOM) koje služe za analizu dobijenih rezultata i predviđanje uticaja nezavisno promenljivih veličina na koncentraciju PBDE-a i teških metala.
- **Validacija metode** - kroz opis parametara validacije: granica detekcije, odnosno limit detekcije, granica kvantifikacije, odnosno limit kvantifikacije, linearnost, tačnost, preciznost - ponovljivost, robusnost.

U okviru prvog segmenta eksperimentalnog dela istraživanja optimizovana je metoda za analizu PBDE-a u zemljištu. Pomoću hemometrijske metode optimizovani su eksperimentalni uslovi ekstrakcije kao što su odnos rastvarača u smeši korištenoj u toku

Soxhlet ekstrakcije i vreme trajanja ekstrakcije. Analiza uticaja analiziranih faktora na prinos reakcije analize PBDE-a u zemljištu sprovedena je korištenjem  $3^2$  faktorskog dizajna esperimenta. Procenjene su vrednosti koeficijenata za osam BDE kongenera i izračunat je interval poverenja koji nam daje informaciju o tome koji od parametara modela imaju značajan uticaj na prinos. Analizom rezultata faktorskog dizajna zaključeno je da veća količina heksana u smeši rastvarača i duže trajanje ekstrakcije smanjuje vrednosti prinosa reakcije. Prema tome, odnos rastvarača od 1:1 i vreme trajanje ekstrakcije od 12 sati su bili najbolji uslovi za ekstrakciju PBDE-a iz zemljišta.

Uslovi prečišćavanja ekstrakta i instrumentalni parametri su optimizovani na klasičan (tradicionalni) način. Pri prečišćavanju ekstrakta utvrđeno je da se mnogo bolji rezultati prinosa dobijaju korištenjem multislojnih SPE kolona sa malom zapreminom u odnosu na korištenih staklenih kolona prečnika od 1 i 2,5 cm.

Pri optimizaciji instrumentalnih parametara menjani su: temperaturni program kolone, temperature, način rada injektora i temperatura detektora. Najbolji prinos reakcije dobijen je pri injektovanju alikvota od 1  $\mu\text{l}$  u splitless modu (splitless vreme od 0,75 min) i protok od 60  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Temperatura injektora iznosila je 300  $^{\circ}\text{C}$ , detektora 310  $^{\circ}\text{C}$ , inicijalna temperatura kolone na 90  $^{\circ}\text{C}$  2,0 min, zagrejano do 220  $^{\circ}\text{C}$  sa brzinom od 50  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , nakon toga do 300  $^{\circ}\text{C}$  sa brzinom od 5  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , i sa finalnim zadržavanjem od 20 min.

Sledeći korak u ovom ekperimentalnom istraživanju bila je validacija metode. U toku validacije određen je limit detekcije i kvantifikacije od 0,003  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  i 0,009  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  respektivno (za BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 i 183) odnosno 1,5  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  i 4,95  $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  (za BDE 209). Linearnost reakcije je određena u opsegu od  $1\cdot 10^{-4}$  do  $1\cdot 10^{-1}$   $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ . Linearnost je potvrđena koeficijentima korelacije čija je vrednost za sedam BDE kongenera bila 0,99 što ukazuje praktično na funkcionalnu zavisnost. Samo za BDE 209 je vrednost koeficijenta korelacije bila nešto niža, ali sa prihvatljivom vrednošću od 0,84. Efikasnost optimizovane metode potvrđena je izračunavanjem prinosa reakcije koji je iznosio od 80,36 do 115,12% u zavisnosti od tipa BDE kongenera. Preciznost metode dokazana je analizom srednje vrednosti površine ispod pika svakog kongenera dobijene ponavljanjem eksperimenta pri istim eksperimentalnim uslovima i to tri puta. Da bi se utvrdilo koji faktori utiču na prinos reakcije (robusnost) praćen je uticaj

promene temperature kolone, injektora i detektora i utvrđeno je da sva tri faktora utiču na prinos reakcije ali nisu ispitane sve moguće kombinacije.

U okviru drugog segmenta eksperimentalnog dela istraživanja analizirano je uzorkovano zemljište sa 24 lokacije. Urađena je analiza mehaničkog sastava zemljišta i na osnovu klasifikacije zemljišta po Tommerup-u utvrđeno je da u uzorcima imamo pet uzoraka glinovate ilovače, sedam uzoraka sitno peskovite ilovače, četiri uzorka tipa krupne peskovite ilovače i osam uzoraka ilovače. Dokazano je da mehanički sastav zemljišta utiče na koncentraciju polutanata ali u ovom istraživanju nije otkrivena statistički značajna korelacija između koncentracije PBDE-a i teških metala sa mehaničkim sastavom uzorkovanog zemljišta.

Kao rezultat analize hemijskih svojstava uzorkovanog zemljišta zaključeno je da su dva uzorka (uzeti sa lokacije Stare ranžirne stanice u Novom Sadu) neutralna, a svi ostali su alkalni. Dobijeni su slični rezultati i prema hemijskoj reakciji po Thun-u i prema američkoj klasifikaciji zemljišta prema hemijskoj reakciji ( $H_2O$ ). Najveći deo uzoraka su slabo humusni, jako karbonatni sa visokim sadržajem fosfata i dobro su obezbeđeni azotom. Na osnovu korelacionih koeficijenata i vrednosti t-testa o značajnosti korelacije utvrđeno je da procenat humusa i azota u zemljištu pozitivno utiče na koncentraciju PBDE-a odnosno sa povećanjem sadržaja humusa i azota povećava se i koncentracija PBDE-a u zemljištu.

Da bi se ispunio cilj istraživanja, analizirano je prisustvo PBDE-a u uzorcima zemljišta i određene su njihove koncentracije pomoću optimizovane metode u prvom delu eksperimentalnog istraživanja u ovoj disertaciji. Dokazano je prisustvo svih osam BDE kongenera u svim uzorcima zemljišta. Najveći udeo u ukupnoj sumi imaju BDE 47, BDE 99 i BDE 209. Izmerene koncentracije ukupnih BDE kongenera su u opsegu od 4,4 do 729  $\mu g \cdot kg^{-1}$ . Najzagađeniji uzorci su uzorci uzeti sa lokacije koja se koristi kao Stanica za otkup sekundarnih sirovina i uzorci uzeti sa lokacije Stare ranžirne stanice u Novom Sadu. Od deponija, najveće koncentracije ukupnih BDE kongenera su izmerene u uzorku sa prijemne zone Novosadske deponije, uzorku zemljišta sa deponije u Bačkoj Topoli i Staroj Pazovi.

Da bi se dobile dodatne informacije o zagađenosti izabranih lokacija, analizirano je i prisustvo teških metala u zemljištu. Utvrđeno je da su koncentracije metala Co, Cu, Ni i Zn u skoro svim uzorcima preko dozvoljenih graničnih vrednosti propisanih uredbom o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologijom za izradu remedijacionih programa. Kao što je bio slučaj i kod PBDE-a tako i ovde najzagađeniji uzorci tj. uzorci sa najvećom koncentracijom posmatranih metala bili su uzorci uzeti sa lokacije Stare ranžirne stanice u Novom Sadu.

Na osnovu analize dobijenih rezultata može se zaključiti da su definisani optimalni uslovi ekstrakcije i uspešno je optimizovana celokupna metoda određivanja PBDE-a u zemljištu.

Analizirano je prisustvo još jedne grupe perzistentnih organskih jedinjenja – PCB-ova u potencijalno kontaminiranom zemljištu i dobijeni rezultati ukazuju da PCB polako migriraju i šire se kroz životnu sredinu te je u cilju implementacije Stokholmske konvencije potrebno napraviti detaljno istraživanje prisustva PCB-a u svim transformatorskim prihvatnim uljnim jamama sa ciljem identifikacije izvora kontaminacije životne sredine ovim jedinjenjima i preduzimanja odgovarajućih mera za sprečavanje njihove disperzije kroz životnu sredinu.

Pravci daljih istraživanja

Na osnovu rezultata sprovedenog istraživanja u ovoj tezi nameću se neki mogući pravci daljih istraživanja:

- primena optimizovane metode na uzorcima zemljišta sa potencijalno kontaminirane i kontaminirane lokacije privrednih subjekata-operatera, odnosno lokacije čije zagađenje prouzrokuju aktivne ili neaktivne instalacije, ili operateri u čijem su okruženju deponovane opasne materije kao i industrijski devastirane lokacije na kojima su se obavljale delatnosti koje su mogle da kontaminiraju zemljište;
- izrada mapa potencijalno kontaminiranih lokacija u Vojvodini na osnovu dobijenih koncentracija PBDE-a u zemljištu. Mape se mogu koristiti u proceni

relativne „osetljivosti“ zemljišta određenih oblasti na zagađenje i u razvoju strategije zaštita zemljišta. Informacija može biti iskorištena efektivno na lokalnom nivou za integraciju prilikom odlučivanja o korištenju zemljišta i kao sredstvo za edukaciju prilikom promotivnih kampanji podizanja javne svesti. Mapa se može koristiti za davanje prioriteta prilikom praćenja kvaliteta zemljišta ili poboljšanja njegovog kvaliteta.

## LITERATURA

1. Ahn, M.Y., Filley T.R., Jafvert, C.T., Nies, L., Hua, I. (2006) „Birnessite mediated debromination of decabromodiphenyl ether”, *Chemosphere*, broj 64, str. 1801-1807.
2. Alford-Stevens, A., Budde, W., Bellar, T. (1985) “Interlaboratory study on determination of polychlorinated biphenyls in environmentally contaminated sediments“, *Analytical Chemistry*, broj 57, str. 2452-2457.
3. An, T., Chen, J., Li, G., Ding, X., Sheng, G., Fu, J., Mai, B., O’Shea, K.E. (2008) „Characterization and the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> immobilized hydrophobic montmorillonite photocatalysts Degradation of decabromodiphenyl ether (BDE 209)“, *Catalysis Today*, broj 139, str. 69–76.
4. Ashizuka, Y., Nakagawa, R., Tobiishi, K., Hori, T., Iida, T. (2005) „Determination of polybrominated diphenyl ethers and polybrominated dibenzodioxins/dibenzofurans in marine products”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, broj 53, str. 3807–3813.
5. Aybaster, O., Sahin, S., Demir, C. (2013) „Response surface optimized ultrasonic-assisted extraction of quercetin and isolation of phenolic compounds from *Hypericum perforatum* L. by column chromatography“, *Separation science and technology*, broj 48, str. 1665-1674.
6. Béland, P., DeGuise, S., Girard, C., Lagacé, A., Martineau, D., Michaud, R., Derek, C.G. Ross, M.J., Émilien Pelletier, N., Ray, S., Shugart, R.L. (1993) „Toxic Compounds and Health and Reproductive Effects in St. Lawrence Beluga Whales“, *Journal of Great Lakes Research*, broj 19(4), str. 766-775.
7. Belanović, S., Knežević, M., Kadović, R., Danilović, M. (2003) „Distribucija nekih teških metala uzemljištima bukovih zajednica np Đerdap”, *Glasnik šumarskog fakulteta*, Beograd, br. 88, str. 17-25
8. Belić M., Nešić Lj., Ćirić V. (2014) *Praktikum iz pedologije*, Novi Sad: Poljoprivredi fakultet, str. 52-54.
9. Bezerra, M.A., Santelli, R. E., Oliveira, E.P., Villar, L.S., Escaleira, L.A. (2008) „Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry“, *Talanta*, broj 76, str. 965-977.

10. Binelli, A., Guzzella, L., Roscioli, C. (2008) "Levels and congener profiles of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in Zebra mussels (*D. polymorpha*) from Lake Maggiore (Italy)", *Environmental Pollution*, broj 153, str. 610-617.
11. BSEF Bromine Science and Environment Forum 2007 Annex E response, <http://www.pops.int/documents/meetings/poprc/prepdocs/annexesubmissions/Oc tabromodiphenyl%20ether%20BSEF.pdf> (05.05.2015.)
12. Callao, M. P. (2014) „Multivariate experimental design in environmental analysis“, *Trends in Analytical Chemistry*, broj 62, str. 86-92.
13. Charles, M.J., Groskova, D., Cahill, T.M. (2005) „Near-Source Ambient Air Monitoring of Polybrominated Diphenyl Ethers“- report, Department of Environmental Toxicology, University of California.
14. Chen, C., Zhao, H., Chen, J., Qiao, X., Xie, Q., Zhang, Y. (2012) „Polybrominated diphenyl ethers in soils of the modern Yellow River Delta, China: occurrence, distribution and inventory“, *Chemosphere*, broj 88 (7), str. 791–797.
15. Chen, D., Mai, B., Song, J., Sun, Q., Luo, Y., Luo, X., Zeng, E. Y. and Hale, R. C. (2007) „Polybrominated diphenyl ethers in birds of prey from Northern China“, *Environmental Science & Technology*, broj 41, str. 1828-1833.
16. Christensen, J.M. (1995) „Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results“, *Science of The Total Environment*, broj 166(1–3), str. 89–135.
17. Circular on target values and intervention values for soil remediation - 2000" Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment, 2009. <http://www.esdat.com.au/Environmental%20Standards/Dutch/ENGELSE%20versie%20circulaire%20Bodemsanering%202009.pdf> (30.05.2016.)
18. Costa, S., Barroso, M., Castanera, A., Dias, M. (2010) „Design of experiments, a powerful tool for method development in forensic toxicology: application to the optimization of urinary morphine 3-glucuronide acid hydrolysis“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, broj 396, str. 2533-2542.
19. Covaci, A., de Boer, J., Ryan, J.J., Voorspoels, S., Schepens, P. (2002) „Determination of Polybrominated Diphenyl Ethers and Polychlorinated Biphenyls in Human Adipose Tissue by Large-Volume Injection-Narrow-Bore

- Capillary Gas Chromatography/Electron Impact Low-Resolution Mass Spectrometry“, *Analytical Chemistry*, broj 74, str. 790-798.
20. Covaci, A., Losada, S., Roosens, L., Vetter, W., Santos, F. J., Neels, H., Storelli, A., Storelli, M.M. (2008) „Anthropogenic and naturally occurring organobrominated compounds in two deep-sea fish species from the Mediterranean Sea“, *Environmental Science & Technology*, broj 42, str. 8654-8660.
  21. Covaci, A., Voorspoels, S., Ramos, L., Neels, H., Blust, R. (2007) „Recent developments in the analysis of brominated flame retardants and brominated natural compounds“, *Journal of Chromatography A*, broj 1153, str. 145–171.
  22. Ćurčić, M., Antonijević, B., Durgo, K., Janković, S., Jačević, V. (2010) „Toksikološki značaj i potencijalni rizik pri ekspoziciji polibromovanim difenil etrima“, *Archiv der Pharmazie*, broj 60, str. 311-322.
  23. Darnerud, P.O. (2003) „Toxic effects of brominated flame retardants in man and in wildlife“, *Environment International*, broj 29(6), str. 841–853.
  24. de Boer, J., Robertson, L.W., Dettmer, F., Wichmann, H., Bahadir, M., (1998) „Polybrominated Diphenylethers in Human Adipose Tissue and Relation with Watching Television -a Case Study“, *Organohalogen Compounds*, broj 35, str. 407-410.
  25. de Vries, W., Romkens, P.F., Schutze, G. (2007) „Critical soil concentrations of cadmium, lead, and mercury in view of health effects on humans and animals“, *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, broj 191, str. 91-130.
  26. De Wit, C.A. (2002) „An Overview of Brominated Flame Retardants in the Environment“, *Chemosphere*, broj 46, str. 583-624.
  27. Dickhut, R.M., Cincinelli, A., Cochran, M., Kylin, H. (2012) „Aerosol-Mediated Transport and Deposition of Brominated Diphenyl Ethers to Antarctica“, *Environmental Science & Technology*, broj 46(6), str. 3135–3140.
  28. Dimitrova, A., Stoichev, T., Rizov, T., Kolarska, A., Rizov, N., Spasov, A. (2006) „Development of analytical method for determination of pcbs in soil by gas chromatography with electron-capture detector“ u Simeonov, L. i Chirila, E. (ed.), *Chemicals as Intentional and Accidental Global Environmental Threats*, Springer Netherlands.



29. Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council, RoHS Directive, <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011L0065&from=EN> (12.02.2015.)
30. Dodder, N.G., Maruya, K.A., Lauenstein, G.G., Ramirez, J., Ritter, K.J., Schiff, K. (2012) „Distribution and sources of polybrominated diphenyl ethers in the Southern California Bight“, *Environmental Toxicology and Chemistry*, broj 31(10), str. 2239-2245.
31. EFSA CONTAM Panel (EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain) (2011) „Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food“, *EFSA Journal* broj 9(5), str. 2156-2274.
32. EPA method 3540 C (1996) „Soxhlet extraction“, U.S. Environmental Protection Agency.
33. EPA method 3630 C (1996) „Silica gel cleanup“, U.S. Environmental Protection Agency.
34. EPA Method 6010 C, (2000) „Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry“, U.S. Environmental Protection Agency.
35. European Union Risk Assessment Report, European Commission, Joint Research Centre, [www.echa.europa.eu](http://www.echa.europa.eu), (13.02.2016.)
36. Ewers, U. (1991) Standards, Guidelines and Legislature Regulations Concerning Metals and Their Compounds in Metals and Their Compounds in Environment, E. Merian. (Ed), VCH, Weinheim, New York.
37. Fang, L., Huang, J., Yu, G., Wang, L. (2008) „Photochemical degradation of six polybrominated diphenyl ether congeners under ultraviolet irradiation in hexane“, *Chemosphere*, broj 71, str. 258–267
38. Ferreira, S.L.C., Bruns, R.E., Ferreira, H.S., Matos, G.D., David, J.M., Brandao da Silva, E.G.P., Portugal, L.A., dos Reis, P.S., Souza, A.S., dos Santos, W.N.L. (2007) „Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods“, *Analytica Chimica Acta*, broj 597, str. 179-186.
39. Frommea, H., Körner, W., Shahin, N., Wanner, A., Albrecht, M., Boehmer, S., Parlar, H., Mayer, R., Liebl, B., Bolte, G. (2009) „Human exposure to polybrominated diphenyl ethers (PBDE), as evidenced by data from a duplicate

- diet study, indoor air, house dust, and biomonitoring in Germany“, *Environment International*, broj 35(8), str. 1125–1135.
40. Fulara, I., Czaplicka, M. (2012) „Methods for determination of polybrominated diphenyl ethers in environmental samples – review“, *Journal of Separation Science*, broj 35, str. 2075–2087.
41. Galas-Gorchev, H. (1991) „Dietary Intake of Pesticide Residues: Cadmium, Mercury and Lead“, *Food Additives & Contaminants*, broj 8, str. 793-806.
42. Granmo, A., Ekelund, R., Berggren, M., Brorstrom-Lunden, E., Bergqvist, P.A. (2000) „Temporal trend of organochlorine marine pollution indicated by concentrations in mussels, semipermeable membrane devices, and sediment“, *Environmental Science & Technology*, broj 34, str. 3323–3329.
43. Grosso, C., Ferreres, F., Gil-Izquierdo, A., Valentao, P., Sampaio, M., Lima, J., Andrade P.B. (2014) „Box-Behnken factorial design to obtain a phenolic-rich extract from the aerial parts of *Chelidonium majus* L“, *Talanta*, broj 130, str. 128-136.
44. Guidance on alternative flame retardants to the use of commercial pentabromodiphenylether (c-PentaBDE), (2009) Norwegian Pollution Control Authority, Oslo.
45. Gump, B.B., Yun, S., Kannan, K. (2014) „Polybrominated diphenyl ether (PBDE) exposure in children: Possible associations with cardiovascular and psychological functions“, *Environmental Research*, broj 132, str. 244–250.
46. Guvenius, D.M., Bergman, A., Noren, K. (2001) „Polybrominated diphenyl ethers in Swedish human liver and adipose tissue“, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, broj 40, str. 564–570.
47. Hara, I. (1985) „Health Status and PCBs in Blood of Workers Exposed to PCBs and of Their Children“, *Environmental Health Perspectives*, broj 59, str. 85-90.
48. Harrad, S., Ibarra, C., Abdallah, M.A.E., Boon, R., Neels, H., Covaci, A. (2008) „Concentrations of brominated flame retardants in dust from United Kingdom cars, homes, and offices: causes of variability and implications for human exposure“, *Environment International*, broj 34(8), str. 1170-1175.

49. He, J., Robrock, K.R., Alvarez-Cohen, L. (2006), „Microbial Reductive Debromination of Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs)“, *Environmental Science & Technology*, broj 40 (14), str. 4429–4434.
50. Hu, G.C., Dai, J.Y., Xu, Z.C., Luo, X.J., Cao, H., Wang, J.S., Mai, B.X., Xu, M.Q. (2010) „Bioaccumulation behavior of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in the freshwater food chain of Baiyangdian Lake, North China“, *Environment International*, broj 36(4), str. 309–315.
51. Huckins, J.N., Petty, J.D., Booij, K. (2006) „Monitors of organic chemicals in the environment: semipermeable membrane devices“, Springer Science & Business Media, USA.
52. Jiang, C.H., Lin, Z., Wu, Y., Chen, X., Hu, Y., Li, Y., Huang, C., Dong, Q. (2014) „Daily intake of polybrominated diphenyl ethers via dust and diet from an e-waste recycling area in China“, *Journal of Hazardous Materials*, broj 276, str. 35–42.
53. Johnson, P.I., Stapleton, H.M., Mukherjee, B., Hauser, R., Meeker, J.D. (2013) „Associations between brominated flame retardants in house dust and hormone levels in men“, *Science Of The Total Environment*, broj 445–446, str. 177–184.
54. Johnson-Restrepo, B., Kannan, K., Rapaport, D.P. (2005) „Polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyls in human adipose tissue from New York“, *Environmental Science & Technology*, broj 39, str. 5177–5182.
55. Kastori, R., Ubavić, M., Petrović, N., Pejić, A. (1991) „Dubrenje ratarskih i povrtarskih biljaka“, Poljoprivredni Fakultet, Novi Sad, PHI „Zorka“ Subotica.
56. Knoth, W., Mann, W., Meyer, R., Nebhuth, J. (2007) "Polybrominated diphenyl ether in sewage sludge in Germany" *Chemosphere*, broj 67, str. 1831-1837.
57. Kohonen, T. (1990). The self-organizing map. Proceedings of the IEEE, broj 78(9), str. 1464-1480.
58. Kohonen, T. (2001) *Self-Organizing Maps*, 3rd edition, Springer.
59. Korcz, W., Struciński, P., Góralczyk, K., Hernik, A., Łyczewska, M., Czaja, K., Matuszak, M., Minorczyk, M., Ludwicki, J.K. (2014) „Development and validation of a method for determination of selected polybrominated diphenylether congeners in household dust“, *Roczniki Państwowego Zakładu Higieny*, broj 65(2), str. 93-100.

60. Li, Y., Hu, J., Liu, X., Fu, L., Zhang, X., Wang, X. (2008) “Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase HPLC for the determination of decabrominated diphenyl ether in natural water“, *Journal of Separation Science*, broj 31(13), str. 2371-2376.
61. Li, Y., Niu, S., Hai, R., Li, M. (2015) „Concentrations and distribution of polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in soils and plants from a deca-BDE manufacturing factory in China“, *Environmental Science and Pollution Research*, broj 22, str. 1133-1143.
62. Li, Y., Wei, G., Hu, J., Zhao, X., Wang, X., (2008) „Dispersive liquid-liquid microextraction followed by reversed phase-high performance liquid chromatography for the determination of polybrominated diphenyl ethers at trace levels in landfill leachate and environmental water samples“, *Analytica Chimica Acta*, broj 615, str. 96–103.
63. Li, Y., Wei, G., Wang, X. (2007) „Determination of decabromodiphenyl ether in water samples by single-drop microextraction and RP-HPLC“, *Journal of Separation Science*, broj 30(16), str. 2698–2702.
64. Litz, N. (2002) „Some investigations into the behaviour of pentabromodiphenyl ether (PeBDE) in soils“, *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, broj 165, str. 692 – 696.
65. Liu, Y., Gong, A.J., Qiu, L.N., Li, J.R., Li, F.K. (2015) „Biodegradation of Decabromodiphenyl Ether (BDE-209) by Crude Enzyme Extract from *Pseudomonas aeruginosa*“, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, broj 12, str. 11829-11847.
66. Lokalni plan upravljanja otpadom Stara Pazova, (2010), Opština Stara Pazova, <http://www.starapazova.rs/images/stories/PDF/Lokalni-plan-upravljanja-otpadom.pdf> (03.03.2016.)
67. Lopez-Garcia, A., den Boer, A., de Jong, A. (1996) “Determination of Non- and Mono-ortho-Polychlorinated Biphenyls in Background Ambient Air“, *Environmental Science & Technology*, broj 30, str. 1032-1037.
68. Lundstedt, T., Seifert, E., Abramo, L., Thelin, B., Nystrom, A., Pettersen, J., Bergman, R. (1998) „Experimental design and optimization“, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, broj 42, str. 3-40.

69. Marengo, E., Gennaro, M.C., Angelino, S.J. (1998) „Neural network and experimental design to investigate the effect of five factors in ion-interaction high-performance liquid chromatography“, *Journal of Chromatography A*, broj 799, str. 47-55.
70. Marklund, A., Andersson, B., Haglund, P. (2003) „Screening of organophosphorus compounds and their distribution in various indoor environments Original Research Article“, *Chemosphere*, broj 53(9), str. 1137-1146.
71. Međunarodni ugovori „Službeni glasnik Republike Srbije“- broj 42/09, 2009.
72. Meerts, I.A., Letcher, R.J., Hoving, S., Marsh, G., Bergman, Å., Lemmen, J.G., van der Burg, B., Brouwer, A. (2001) „In vitro estrogenicity of polybrominated diphenyl ethers, hydroxylated PBDEs, and polybrominated bisphenol A compounds“, *Environmental Health Perspectives*, broj 109, str. 399–407.
73. Meerts, I.A.T., Luijks, E.A.C., Marsh, G., Jakobsson, E., Bergman, Å., Brouwer, A. (1998) „Polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) as Ah-receptor agonists and antagonists“, *Organohalogen Compounds*, broj 37, str.147-150.
74. Meijer, S., Ockenden, W., Sweetman, A., Breivik, K., Grimalt, J., Jones, K. (2003) „Global Distribution and Budget of PCBs and HCB in Background Surface Soils: Implications for Sources and Environmental Processes“, *Environmental Science & Technology*, broj 37, str. 667-672.
75. Mizouchi, S., Ichiba, M., Takigami, H., Kajiwara, N., Takamuku, T., Miyajima, T., Kodama, H., Someya, T., Ueno, D. (2015) „Exposure assessment of organophosphorus and organobromine flame retardants via indoor dust from elementary schools and domestic houses“, *Chemosphere*, broj 123, str. 17–25.
76. Nam, J.J., Gustafsson, O., Kurt-Karakus, P., Breivik, K., Steinnes, E., Jones, K.C. (2008) „Relationships between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate“, *Environmental Pollution*, broj 156(3), str. 809-817.
77. Ni, S.Q., Cui, Q., Zheng, Z. (2014) „Interaction of Polybrominated Diphenyl Ethers and Aerobic Granular Sludge: Biosorption and Microbial Degradation“, *BioMed Research International*, broj 2014, str. 1-10.

78. Nyholm, J.R. (2009) „Persistence, bioaccumulation and toxicity assessment of selected brominated flame retardants“, Department of Chemistry, Universitet Umeå, Umeå, str. 57.
79. Ockenden, W.A., Corrigan, B.P., Howsam, M., Jones, K.C. (2001) „Further developments in the use of semipermeable membrane devices as passive air samplers: Application to PCBs“, *Environmental Science & Technology*, broj 35, str. 4536–4543.
80. Pierlot, C., Pawlowski, L., Bigan, M., Chagnon, P. (2008) „Design of experiments in thermal spraying: A review“, *Surface and Coatings Technology*, broj 202, str. 4483-4490.
81. Pravilnik o listi električnih i elektronskih proizvoda, merama zabrane i ograničenja korištenja električne i elektronske opreme koja sadrži opasne materije, načinu i postupku upravljanja otpadom od električnih i elektronskih proizvoda, „Službeni glasnik Republike Srbije“, br. 99/2010.
82. Pravilnik o nacionalnoj listi indikatora zaštite životne sredine, „Službeni Glasnik Republike Srbije“ br. 37/2011.
83. Pravilnik o ograničenjima i zabranama proizvodnje, stavljanja u promet i korištenja hemikalija koje predstavljaju neprihvatljiv rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu, „Službeni glasnik Republike Srbije“, broj 78/09.
84. Projekat „Ažuriranje Nacionalnog implementacionog plana za sprovođenje Stokholmske konvencije o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama (POPs)“ <http://www.eko.minpolj.gov.rs/organizacija/sektori/sektor-za-planiranje-i-upravljanje-u-zivotnoj-sredini/oddeljenje-za-hemikalije/pops/> (17.11.2015.)
85. Pucarević, M., Miloradov-Vojnović, M., Zeremski-Škorić, T., Sekulić-Turk M. (2008) „Persistent organic pollutants in the soil, water and air of Serbia“, The Second Joint PSU – UNS International Conference on BioScience: Food, Agriculture and Environment, Novi Sad, Serbia.
86. Pucarević, M., Sekulić, P., (2004) „Polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in soil of Vojvodina“, *Matica srpska Proceedings for Natural Sciences*, broj 107, str. 93-100.

87. Pucarević, M., Sekulić, P., Rajović, S. (2007) „Organochlorine pesticides in the soils of Serbia“, Proceedings of the First PSUUNS Joint Conference on Bioscience: Food Agriculture and Environment, Hat Yai, Songkhla, Thailand, str. 275-279.
88. Ravaglia, G., Forti, P., Maioli, F. (2000) „Effect of micronutrient status on natural killer cell immune function in healthy free-living subjects aged  $\geq 90$  y1“, *American Journal of Clinical Nutrition*, broj 71(2), str. 590–598.
89. Regionalni plan upravljanja otpadom za grad Novi Sad i opštine Bačka Palanka, Bački Petrovac, Beočin, Žabalj, Srbobran, Temerin i Vrbas, Fakultet Tehničkih Nauka, 2011.
90. Revizija regionalnog Plana upravljanja otpadom za grad Zrenjanin i opštine Sečanj, Titel i Kovačica, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, 2011.
91. Rudel, R.A, Seryak, L. M, Brody, J.G. (2008) „PCB-containing wood floor finish is a likely source of elevated PCBs in residents' blood, household air and dust: A case study of exposure“, *Environmental Health*“, broj 7 (2).
92. Saba, E. (2012) Detection and Quantification of PCB in soil using GC/MS, Master Thesis for the program Civilingenjör och Lärare in math and chemistry, Stockholm.
93. Salémis, P. (2015) „Keeping Fire in Check in Transport“- brochures, European Flame Retardants Association, str. 52.
94. Shin, M, Svoboda, M.L., Falletta, P. (2007) „Microwave-assisted extraction (MAE) for the determination of polybrominated diphenylethers (PBDEs) in sewage sludge“, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, broj 387(8), str. 2923-2929.
95. Shoeib, M., Harner, T., Ikonou, M., Kannan, K. (2004) „Indoor and outdoor air concentrations and phase partitioning of perfluoroalkyl sulfonamides and polybrominated diphenyl ethers“, *Environmental Science & Technology*, broj 38, str. 1313-1320.
96. Škrbić, B., Cvejanov, J., Đurišić-Mladenović, N. (2007) „Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River“, *Journal of Environmental Science and Health*,

*Part B-Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes*, broj 42(3), str. 311-319.

97. Soderstrom, G., Sellström, U., de Wit, C.A., Tysklind, M. (2004) “Photolytic Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209)“, *Environmental Science & Technology*, broj 38, str. 127-132.
98. Soil Remediation Circula (2009). Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate-General For Environmental Protection, Netherlands. <http://international.vrom.nl/Docs/internationaal/ENGELSE%20versie%20circulare%20Bodemsanering%202009.pdf> (25.07.2015.)
99. Sonne, C., Gustavson K., Rigét, F.F., Dietz, R., Birkved, M., Letcher, R.J., Bossi, R., Vorkamp, K., Born, E.W., Petersen, G. (2009) „Reproductive performance in East Greenland polar bears (*Ursus maritimus*) may be affected by organohalogen contaminants as shown by physiologically-based pharmacokinetic (PBPK) modelling“, *Chemosphere*, broj 77(11), str. 1558-1568.
100. Stapleton, H.M. (2005) “Degradation of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209) in House Dust Following Sunlight Exposure” - Report Prepared for the Environment Agency, Chemical Assessment Section.
101. Stapleton, H.M., Brazil, B., Holbrook, R.D., Mitchelmore, C.L., Benedict, R., Konstantinov, A., Potter, D. (2006) „In Vivo and In Vitro Debromination of Decabromodiphenyl Ether (BDE 209) by Juvenile Rainbow Trout and Common Carp“, *Environmental Science & Technology*, broj 40, str. 4653-4658.
102. Stojić, N., Pucarević, M., Kecojević, I. (2013) „Kontaminacija zemljišta u blizini transformatora sa detektovanim prisustvom PCB-a kao rizik za radnike“, 10. Nacionalna konferencija sa međunarodnim učešćem: *Unapređenje sistema zaštite na radu*, Tara, R. Srbija, 93-102.
103. Stojic, N., Pucarević, M., Ralević, N., Bursić, V., Stojić, G. (2016) „Railway transport as a potential source of polychlorinated biphenyls in soil“, 18. International science academy, Istanbul, str. 2920.
104. Štrbac, S., Pucarević, M., Stojić, N., Žugić Drakulić, N., Panin, B. (2015) „Vertical distributions of organochlorine pesticides in Tisza River sediments“, 7th Symposium Chemistry and Environmental Protection with international participation, str. 147



105. Study on waste related issues of newly listed POPs and candidate POPs (2011) <http://ec.europa.eu/environment/waste/studies/pops.htm> (02.12.2015)
106. Szabo, D.T., Richardson, V.M., Ross, D.G., Diliberto, J.J., Kodavanti P.R.S., Birnbaum, L.S. (2009) „Effects of Perinatal PBDE Exposure on Hepatic Phase I, Phase II, Phase III, and Deiodinase 1 Gene Expression Involved in Thyroid Hormone Metabolism in Male Rat Pups“, *Toxicological Sciences*, broj 107(1), str. 27-39.
107. Tian, M., Chen, S.J., Wang, J., Zheng, X.B., Luo, X.J., Mai, B.X. (2011) „Brominated flame retardants in the atmosphere of E-waste and rural sites in southern China: seasonal variation, temperature dependence, and gas-particle partitioning“, *Environmental Science & Technology*, broj 45(20), str. 8819–8825.
108. UNEP 2006a., Risk profile on commercial Penta bromophenyl ether - report (2006) Geneva, <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=2301> (14.03.2016.)
109. UNEP. 2007, Report of the Persistent Organic Pollutants Review committee on the work of its third meeting – addendum, Risk management evaluation on commercial Pentabromodiphenylether (2007) Geneva, <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=2301> (14.03.2016.)
110. UNEP. 2009. Guidance on feasible flame-retardant alternatives to commercial Pentabromodiphenyl ether (2009) Geneva, <http://chm.pops.int/TheConvention/ConferenceoftheParties/Meetings/COP4/CO P4Documents/tabid/531/Default.aspx> (14.03.2016.)
111. UNEP. 2010a. Technical review of the implications of recycling commercial Penta and Octabromodiphenyl ethers. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting, (2010) Geneva, <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=1312> (15.03.2016.)
112. UNEP. 2010b. Technical review of the implications of recycling commercial Penta and Octabromodiphenyl ethers. Annexes. Stockholm Convention document for 6th POP Reviewing Committee meeting (2010) Geneva, <http://chm.pops.int/Default.aspx?tabid=783> (15.03.2016.)

113. Uredba o programu sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za procenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa, „Sl. glasnik RS“, 88/2010.
114. Vesely, M., Vajglova, Z., Kotas, P., Kristal, J., Ponec, R., Jiricny, V. (2015) „Model for photodegradation of polybrominated diphenyl ethers“, *Environmental Science and Pollution Research*, broj 22(7), str. 4949-4963.
115. Vilaplana, M., Rodríguez-Rodríguez, C.E., Barón, E., Gorga, M., Sarrà, M., Caminal, G., Eljarrat, E., Barceló, D. (2015) “Biodegradation of Polybrominated Diphenyl Ethers in Liquid Media and Sewage Sludge by *Trametes versicolor*“, *International Journal of Environmental Research and Public Health*, broj 9(1), str. 273-280.
116. Wahla, M., Guenthera, R., Yanga, L., Bergmanb, A., Straehlea, U., Stracka, S., Weis, C. (2010) „Polybrominated diphenyl ethers and arylhydrocarbon receptor agonists: Different toxicity and target gene expression“, *Toxicology Letters*, broj 198(2), str. 119–126.
117. Wang, J., Jia, X., Gao, S., Zeng, X., Li, H., Zhou, Z., Sheng, G., Yu, Z. (2015) „Levels and distributions of polybrominated diphenyl ethers, hexabromocyclododecane, and tetrabromobisphenol A in sediments from Taihu Lake, China“, *Environmental Science and Pollution Research*, str. 1-10.
118. Wang, Y., Luo, C., Li, J., Yin, H., Li, X., Zhang, G. (2011) „Characterization of PBDEs in soils and vegetations near an e-waste recycling site in South China“, *Environmental Pollution*, broj 159, str. 2443-2448
119. Wania, F., Dugani, C.B. (2003) „Assessing the long-range transport potential of polybrominated diphenyl ethers: a comparison of four multimedia models“, *Environmental Toxicology and Chemistry*, broj 22(6), str. 1252-1261.
120. Wania, F., Lei, Y.D., Harner, T. (2002) „Estimating octanol-air partition coefficients of nonpolar semivolatile organic compounds from gas chromatographic retention times“, *Analytical Chemistry*, broj 74(14), str. 3476–3483.
121. Watanabe, I., Tatsukawa, R. (1990) „Anthropogenic brominated aromatics in the Japanese environment“, In Proceedings: Workshop on

Brominated Aromatic Flame Retardants, Swedish National Chemicals Inspectorate, Solna, Sweden.

122. Wethington, D.M., Hornbuckle, K.C. (2005) “Milwaukee, WI, as a Source of Atmospheric PCBs to Lake Michigan“, *Environmental Science & Technology*, broj 39 (1), str. 57–63.
123. Wong, A., Lei, Y.D., Alaei, M., Wania, F. (2001) „Vapor pressures of the polybrominated diphenyl ethers“, *Journal of Chemical & Engineering Data*, broj 46, str. 239-242.
124. Wong, T.W., Andromeda, H.S. Wong, E., Nelson, A.S., Qiu, H., Susanna, Y.K. (2013) „Levels of PCDDs, PCDFs, and dioxin-like PCBs in human milk among Hong Kong mothers“, *Science of The Total Environment*, broj 463–464, str.1230-1238.
125. Wu, N., Hermann, T., Paepke, O., Tickner, J., Hale, R., Harvey, E., Laguardia, M., McClean, M.D., Webster, T. (2007) „Human Exposure to PBDEs: Associations of PBDE Body Burdens with Food Consumption and House Dust Concentrations“, *Environmental Science & Technology*, broj 41, str. 1584-1589.
126. Xu, S., Adiga, N., Ba, S., Dasgupta, T., Wu, C.F.C, Wang, Z.L. (2009) „Optimizing and Improving the Growth Quality of ZnO Nanowire Arrays Guided by Statistical Design of Experiments“, *ACS Nano*, broj 3, str. 1803-1812.
127. Zakon o potvrđivanju stokholmske konvencije o dugotrajnim organskim zagađujućim supstancama, “Službeni glasnik Republike Srbije ”, br. 42/2009
128. Zakon o upravljanju otpadom, „Službeni glasnik Republike Srbije“, br. 36/2009 i 88/2010
129. Zhou, T., Ross, D.G., DeVito, M.J., Crofton, K.M. (2001) „Effects of Short-Term in Vivo Exposure to Polybrominated Diphenyl Ethers on Thyroid Hormones and Hepatic Enzyme Activities in Weanling Rats“, *Toxicological Sciences*, broj 61(1), str. 76-82.

PRILOZI

Tabela 1. PBDE kongeneri

Naziv	Broj
2-Bromodiphenyl ether	BDE 1
3-Bromodiphenyl ether	BDE 2
4-Bromodiphenyl ether	BDE 3
2,2'-Dibromodiphenyl ether	BDE 4
2,3-Dibromodiphenyl ether	BDE 5
2,3'-Dibromodiphenyl ether	BDE 6
2,4-Dibromodiphenyl ether	BDE 7
2,4'-Dibromodiphenyl ether	BDE 8
2,5-Dibromodiphenyl ether	BDE 9
2,6-Dibromodiphenyl ether	BDE 10
3,3'-Dibromodiphenyl ether	BDE 11
3,4-Dibromodiphenyl ether	BDE 12
3,4'-Dibromodiphenyl ether	BDE 13
3,5-Dibromodiphenyl ether	BDE 14
4,4'-Dibromodiphenyl ether	BDE 15
2,2',3-Tribromodiphenyl ether	BDE 16
2,2',4-Tribromodiphenyl ether	BDE 17
2,2',5-Tribromodiphenyl ether	BDE 18
2,2',6-Tribromodiphenyl ether	BDE 19
2,3,3'-Tribromodiphenyl ether	BDE 20
2,3,4-Tribromodiphenyl ether	BDE 21

Naziv	Broj
2,3,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE 22
2,3,5-Tribromodiphenyl ether	BDE 23
2,3,6-Tribromodiphenyl ether	BDE 24
2,3',4-Tribromodiphenyl ether	BDE 25
2,3',5-Tribromodiphenyl ether	BDE 26
2,3',6-Tribromodiphenyl ether	BDE 27
2,4,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE 28
2,4,5-Tribromodiphenyl ether	BDE 29
2,4,6-Tribromodiphenyl ether	BDE 30
2,4',5-Tribromodiphenyl ether	BDE 31
2,4',6-Tribromodiphenyl ether	BDE 32
2,3',4'-Tribromodiphenyl ether	BDE 33
2,3',5'-Tribromodiphenyl ether	BDE 34
3,3',4-Tribromodiphenyl ether	BDE 35
3,3',5-Tribromodiphenyl ether	BDE 36
3,4,4'-Tribromodiphenyl ether	BDE 37
3,4,5-Tribromodiphenyl ether	BDE 38

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Naziv	Broj
3,4',5-Tribromodiphenyl ether	BDE 39
2,2',3,3'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 40
2,2',3,4-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 41
2,2',3,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 42
2,2',3,5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 43
2,2',3,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 44
2,2',3,6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 45
2,2',3,6'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 46
2,2',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 47
2,2',4,5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 48
2,2',4,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 49
2,2',4,6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 50
2,2',4,6'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 51
2,2',5,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 52
2,2',5,6'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 53
2,2',6,6'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 54
2,3,3',4-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 55
2,3,3',4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 56

Naziv	Broj
2,3,3',5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 57
2,3,3',5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 58
2,3,3',6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 59
2,3,4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 60
2,3,4,5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 61
2,3,4,6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 62
2,3,4',5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 63
2,3,4',6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 64
2,3,5,6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 65
2,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 66
2,3',4,5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 67
2,3',4,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 68
2,3',4,6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 69
2,3',4',5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 70
2,3',4',6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 71
2,3',5,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 72
2,3',5',6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 73
2,4,4',5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 74

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Naziv	Broj
2,4,4',6-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 75
2,3',4',5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 76
3,3',4,4'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 77
3,3',4,5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 78
3,3',4,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 79
3,3',5,5'-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 80
3,4,4',5-Tetrabromodiphenyl ether	BDE 81
2,2',3,3',4-Pentabromodiphenyl ether	BDE 82
2,2',3,3',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 83
2,2',3,3',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 84
2,2',3,4,4'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 85
2,2',3,4,5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 86
2,2',3,4,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 87
2,2',3,4,6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 88
2,2',3,4,6'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 89
2,2',3,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 90
2,2',3,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 91
2,2',3,5,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 92

Naziv	Broj
2,2',3,5,6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 93
2,2',3,5,6'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 94
2,2',3,5',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 95
2,2',3,6,6'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 96
2,2',3,4,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 97
2,2',3,4,6'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 98
2,2',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 99
2,2',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 100
2,2',4,5,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 101
2,2',4,5,6'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 102
2,2',4,5',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 103
2,2',4,6,6'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 104
2,3,3',4,4'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 105
2,3,3',4,5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 106
2,3,3',4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 107
2,3,3',4,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 108
2,3,3',4,6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 109
2,3,3',4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 110

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Naziv	Broj
2,3,3',5,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 111
2,3,3',5,6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 112
2,3,3',5',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 113
2,3,4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 114
2,3,4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 115
2,3,4,5,6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 116
2,3,4',5,6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 117
2,3',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 118
2,3',4,4',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 119
2,3',4,5,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 120
2,3',4,5',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 121
2,3,3',4',5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 122
2,3',4,4',5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 123
2,3',4',5,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 124
2,3',4',5',6-Pentabromodiphenyl ether	BDE 125
3,3',4,4',5-Pentabromodiphenyl ether	BDE 126
3,3',4,5,5'-Pentabromodiphenyl ether	BDE 127
2,2',3,3',4,4'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 128

Naziv	Broj
2,2',3,3',4,5-Hexabromodiphenyl ether	BDE 129
2,2',3,3',4,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 130
2,2',3,3',4,6-Hexabromodiphenyl ether	BDE 131
2,2',3,3',4,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 132
2,2',3,3',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 133
2,2',3,3',5,6-Hexabromodiphenyl ether	BDE 134
2,2',3,3',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 135
2,2',3,3',6,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 136
2,2',3,4,4',5-Hexabromodiphenyl ether	BDE 137
2,2',3,4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 138
2,2',3,4,4',6-Hexabromodiphenyl ether	BDE 139
2,2',3,4,4',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 140
2,2',3,4,5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 141
2,2',3,4,5,6-Hexabromodiphenyl ether	BDE 142
2,2',3,4,5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 143
2,2',3,4,5',6-Hexabromodiphenyl ether	BDE 144
2,2',3,4,6,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 145
2,2',3,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 146

*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Naziv	Broj
2,2',3,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 147
2,2',3,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 148
2,2',3,4',5',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 149
2,2',3,4',6,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 150
2,2',3,5,5',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 151
2,2',3,5,6,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 152
2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 153
2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 154
2,2',4,4',6,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 155
2,3,3',4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 156
2,3,3',4,4',5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 157
2,3,3',4,4',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 158
2,3,3',4,5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 159
2,3,3',4,5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 160
2,3,3',4,5',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 161
2,3,3',4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 162
2,3,3',4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 163
2,3,3',4',5',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 164

Naziv	Broj
2,3,3',5,5',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 165
2,3,4,4',5,6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 166
2,3',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 167
2,3',4,4',5',6'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 168
3,3',4,4',5,5'-Hexabromodiphenyl ether	BDE 169
2,2',3,3',4,4',5'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 170
2,2',3,3',4,4',6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 171
2,2',3,3',4,5,5'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 172
2,2',3,3',4,5,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 173
2,2',3,3',4,5,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 174
2,2',3,3',4,5',6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 175
2,2',3,3',4,6,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 176
2,2',3,3',4,5',6'-Heptabromodiphenylether	BDE 177
2,2',3,3',5,5',6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 178
2,2',3,3',5,6,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 179
2,2',3,4,4',5,5'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 180
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 181
2,2',3,4,4',5,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 182



*Doktorska disertacija: „Analiza hemometrijskih i analitičkih karakteristika perzistentnih organskih supstanci“*

Naziv	Broj
2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 183
2,2',3,4,4',6,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 184
2,2',3,4,5,5',6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 185
2,2',3,4,5,6,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 186
2,2',3,4,5,5',6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 187
2,2',3,4,5,6,6'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 188
2,3,3',4,4',5,5'-Heptabromodiphenyl ether	BDE 189
2,3,3',4,4',5,6-Heptabromodiphenylether	BDE 190
2,3,3',4,4',5,6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 191
2,3,3',4,5,5',6-Heptabromodiphenyl ether	BDE 192
2,3,3',4',5,5',6-Heptabromodiphenylether	BDE 193
2,2',3,3',4,4',5,5'-Octabromodiphenylether	BDE 194
2,2',3,3',4,4',5,6-Octabromodiphenyl ether	BDE 195
2,2',3,3',4,4',5,6'-Octabromodiphenyl ether	BDE 196

Naziv	Broj
2,2',3,3',4,4',6,6'-Octabromodiphenylether	BDE 197
2,2',3,3',4,5,5',6-Octabromodiphenyl ether	BDE 198
2,2',3,3',4,5,5',6'-Octabromodiphenylether	BDE 199
2,2',3,3',4,5,6,6'-Octabromodiphenyl ether	BDE 200
2,2',3,3',4,5',6,6'-Octabromodiphenylether	BDE 201
2,2',3,3',5,5',6,6'-Octabromodiphenyl ether	BDE 202
2,2',3,4,4',5,5',6-Octabromodiphenyl ether	BDE 203
2,2',3,4,4',5,6,6'-Octabromodiphenyl ether	BDE 204
2,3,3',4,4',5,5',6-Octabromodiphenyl ether	BDE 205
2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonabromodiphenyl ether	BDE 206
2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonabromodiphenyl ether	BDE 207
2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonabromodiphenyl ether	BDE 208
Decabromodiphenyl ether	BDE 209

Tabela 2. Klasifikacija zemljišta po mehaničkom sastavu prema Tommerup-u

Vrsta zemljišta prema mehaničkom sastavu		glina <2 μ	prah <20 μ	glina + prah <20 μ	pesak ukupno 20-200 μ	pesak	
						sitni 20- 200μm	krupni 200- 2000μm
I	Ilovasti krupni pesak			< 15	> 85	< 40	> 45
	Ilovasti sitni pesak			< 15	> 85	> 40	< 40
	Krupno peskovita ilovača	< 15		15-35	65-85		>45
	Sitnopeskovita ilovača		< 45	15-35	65-85	> 40	
	Ilovača		< 45	> 35	< 65		
	Prašasta ilovača		> 45				
II	Peskovito-glinovata ilovača		< 20	< 45	> 55		
	Glinovita ilovača Prašasta	15-25	< 45	> 35	< 65		
	glinovita ilovača		> 45	> 60	> 45		
III	Peskovita glina		< 20	< 45	> 55		
	Ilovasta glina		< 45	> 35	> 55		
	Prašasta glina		> 45	> 70	< 30		
IV	Teška glina	> 45					

Tabela 3 . Američka klasifikacija zemljišta prema hemijskoj reakciji (vrednostima pH)

Oznaka hemijske reakcije zemljišta	Vrednosti pH u suspenziji zemljišta sa H <sub>2</sub> O
1. ekstremno kisela	<4,5
2. veoma kisela	4,5 -5,0
3. jako kisela	5,1 -5,5
4. srednje(umereno) kisela	5,6 -6,0
5. slabo kisela	6,1 -6,5
6. neutralna	6,6 -7,3
7. slabo alkalna	7,4 -7,8
8. srednje (umereno)alkalna	7,9 -8,4
9. jako alkalna	8,5 -9,0
10. veoma alkalna	>9,1

Tabela 4. Klasifikacijazemljišta prema hemijskoj reakciji (po Thun-u).

Oznaka hemijske reakcije zemljišta	Vrednosti pH u suspenziji zemljišta sa KCl
1. jako kisela	<4,5
2. kisela	4,51 -5,5
3. slabo kisela	5,51 -6,5
4. neutralna	6,51 -7,2
5. alkalna	>7,20

Tabela 5. Podela zemljišta na osnovu sadržaja kalcijum karbonata (Kastori et al., 1991)

%CaCO <sub>3</sub>	Zemljište
0,0	nekarbonatno
0,1 -2	slabo karbonatno
2 – 5	srednje karbonatno
5 – 10	karbonatno
>10,0%	jako karbonatno

Tabela 6. Podela zemljišta na osnovu sadržaja humusa (Scheffer-Schachtschabel)

Oznaka humoznosti	Sadržaj humusa u %
Slabo humozno	>2
Umereno humozno	2 – 4
Jako humozno	4-10
Vrlo jako humozno	10-15

Tabela 7. Klasifikacija zemljišta na osnovu koncentracije lakopristupacnog fosfora

Klasa zemljišta	Sadržaj lakopristuacnog fosfora, mg P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /100g
III - Siromašno	0 - 10
II - Srednje	10 – 20
I - Dobro	> 20

Tabela 8. Granične vrednosti obezbeđenosti zemljišta ukupnim azotom po Wohltmann-u

Klasa obezbeđenosti	Sadržaj ukupnog azota	Granična vrednost, % N
I	Vrlo bogat	> 0.3
II	Bogat	0.2 – 0.3
III	Dobar	0.1 – 0.2
IV	Srednji	0.06 – 0.1
V	Siromašan	0.03 – 0.06
VI	Vrlo siromašan	0.02 – 0.03
VII	Ograničeno sposobna zemlja za gajenje biljke	< 0.02