



УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ

Технолошки факултет



**Карактеризација органохлорних једињења у  
земљишту и уличној прашини  
на подручју града Новог Сада –  
профил и процена ризика по здравље**

ДОКТОРСКА ДИСЕРТАЦИЈА

Ментор: проф. др Биљана Шкрбић

Кандидат: Весна Маринковић

Нови Сад, 2019.

## Захвалница

Докторска дисертација урађена је у Лабораторији за хемијске контаминанте и одрживи развој на Технолошком факултету у Новом Саду, под руководством проф. др Биљане Шкрбић. Њена посвећеност истраживачком раду ме је научила да се до значајних резултата долази трудом, стрпљењем и истрајношћу што сведоче наши заједнички радови у међународним часописима. Част ми је и привилегија што сам имала прилику да учим од моје професорке.

Захваљујем се и др Јелени Живанчев, на конкретним саветима који су допринели побољшању ове дисертације.

Захваљујем колеги Игору Антићу, на помоћи током израде експерименталног дела рада као и на бројним сугестијама.

Такође, желим да се захвалим својој породици на изузетној подршци, која је много допринела мом успеху.

У Новом Саду,

Весна Маринковић

24.10.2019.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU****TEHNOLOŠKI FAKULTET****KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA**

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorska disertacija
Ime i prezime autora: AU	Marinković Vesna, master biohemičar, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	Dr Biljana Škrbić, redovni profesor, Tehnološki fakultet, Novi Sad
Naslov rada: NR	Karakterizacija organohlornih jedinjenja u zemljištu i uličnoj prašini na području grada Novog Sada – profil i procena rizika po zdravlje
Jezik publikacije: JP	Srpski (ćirilica)
Jezik izvoda: JI	srp. / eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	AP Vojvodina
Godina: GO	2019.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	21 000 Novi Sad, Srbija, Bulevar Cara Lazara 1

Fizički opis rada: FO	7 poglavlja, 171 strane, 25 slika, 29 tabela, 108 referenci
Naučna oblast: NO	Hemijsko inženjerstvo
Naučna disciplina: ND	Zaštita životne sredine
Predmetna odrednica, ključne reči: PO	polihlorovani bifenili, organohlorni pesticidi, analiza glavnih komponenti; analiza grupisanja; geografski informacioni sistem
UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka Tehnološkog fakulteta u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21 000 Novi Sad, Srbija
Važna napomena: VN	
Izvod: IZ	<p>U okviru disertacije izvršena je procena stanja zemljišta i prvi put ulične prašine ispitivanjem sadržaja organohlornih jedinjenja, kao što su polihlorovani bifenili (PCB) i organohlorni pesticidi (OCP) u različitim delovima grada (školska dvorišta, stambena, industrijska i rekreativna zona) Novog Sada radi uvida u trenutno i sezonsko stanje zagađenosti životne sredine i određivanja stepena rizika po zdravlje ljudi. Specifični ciljevi doktorske disertacije su:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• razvoj metode ubrzane ekstrakcije pod povišenim pritiskom i na povišenoj temperaturi za jednostepenu ekstrakciju i prečišćavanje ekstrakta radi gasnohromatografske analize prisustva PCB-a i OCP-a u uzorcima zemljišta i ulične prašine. Ovakva metoda smanjuje vreme dobijanja pouzdanih rezultata analize velikog broja uzoraka, uštedu korišćenih rastvarača i zaštitu životne i radne sredine;</li> <li>• unutrašnja „in-house“ provera kvaliteta i pouzdanost razvijene metode;</li> <li>• analiza uzoraka zemljišta i ulične prašine u različitim delovima grada Novog Sada, radi dobijanja podataka o koncentraciji i profilu šest indikatorskih PCB-a i 18 OCP-a, njihovoj korelaciji, prostornoj i vremenskoj raspodeli.</li> <li>• procena rizika po zdravlje ljudi, naročito dece slučajnim unošenjem čestica prašine i zemljišta i poređenje sa relevantnim podacima iz sveta, kao i odgovarajućim propisima;</li> <li>• upotreba geografskog informacionog sistema ArcGIS 10.1 softvera radi predstavljanja rezultata o prostornoj i sezonskoj raspodeli PCB-a i OCP-a u zemljištu i uličnoj prašini i</li> <li>• primena multivarijacione analize (analize glavnih komponenti i analize</li> </ul>

<p>grupisanja) radi ispitivanja povezanosti između sadržaja PCB-a i OCP-a sa fizičko-hemijskim osobinama zemljišta i ulične prašine, radi razumevanja porekla ovih jedinjenja u ispitivanim matriksima.</p> <p>Dobijeni rezultati predstavljaju prve podatke, koji se odnose na matriks "prašina" kao indikator mogućeg zagađenja životne sredine organohlornim jedinjenjima u različitim delovima grada Novog Sada, Republike Srbije i zapadnog Balkana. Dodatno, ovo su prvi rezultati koji daju prikaz prisustva zagađujućih jedinjenja istovremeno u oba matriksa, zemljištu i uličnoj prašini, njihovoj korelaciji, prostornoj i vremenskoj raspodeli i to na lokacijama različitih namena uključujući i lokacije okupljanja najmlađih. Takođe, ovo su prvi podaci o rizicima koja organohlorna zagađujuća jedinjenja prisutna u određenim koncentracijama u ispitivanim uzorcima na prostoru Srbije i u regionu zapadnog Balkana mogu da imaju po zdravlje stanovništva. Isto tako, ovo su prvi podaci na međunarodnom nivou gde je matriks prašina korišćen za procenu rizika na osnovu određenih koncentracija organohlornih jedinjenja u analiziranim uzorcima.</p>	
Datum prihvatanja teme od strane Senata: DP	12.07.2018.
Datum odbrane: DO	
Članovi komisije: KO  Predsednik: Dr Sanja Podunavac Kuzmanović, red. prof., Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu Mentor: Dr Biljana Škrbić, red. prof., Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu Član: Dr Goran Vujić, red. prof., Fakultet tehničkih nauka, Univerzitet u Novom Sadu	

University of Novi Sad  
Faculty  
Key word documentation

Accession number: ANO	
Identification number: INO	
Document type: DT	Monograph documentation
Type of record: TR	Textual printed material
Contents code: CC	Ph.D. Thesis
Author: AU	M. Sci. Vesna Marinković, Faculty of Sciences
Mentor: MN	Dr. Biljana Škrbić, Full professor, Faculty of Technology, Novi Sad, Serbia
Title: TI	Characterization of organochlorine compounds in soil and street dust of Novi Sad - profile and health risk assessment
Language of text: LT	Serbian (Cyrillic)
Language of abstract: LA	Serbian (Cyrillic)/English
Country of publication: CP	Republic of Serbia
Locality of publication: LP	Vojvodina
Publication year: PY	2019
Publisher: PU	Author's reprint
Publication place: PP	21 000 Novi Sad, Bulevar Cara Lazara 1

Physical description: PD	7 chapters, 171 pages, 25 figure, 29 tables, 108 references
Scientific field SF	Chemical engineering
Scientific discipline SD	Environment

Subject, Key words SKW	polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, principal component analysis; cluster analysis; geographic information system
UC	
Holding data: HD	Library of Faculty of technology Novi Sad, 21 000 Novi Sad, Bul. Cara Lazara 1, Serbia
Note: N	No notes
<p>Abstract: AB</p> <p>The presence of organochlorine compounds, such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) were investigated in soil and street dust samples in Novi Sad. Sixty surface soil samples and street dust samples were collected during both winter and summer season, from different types of locations: schools, recreational areas, residential and industrial zones.</p> <p>The specific objectives of the dissertation were:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• development of a rapid, automatic method for simultaneous extraction and clean up of PCBs and OCPs in soil and street dust samples using accelerated solvent extraction (ASE) for gas chromatographic analysis. This method saves analyst's time, minimizes the consumption of organic solvents and reduces their vapors into the workspace;</li> <li>• internal "in-house" quality control of the developed method;</li> <li>• to determine spatial and seasonal variation of 6 indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) and 18 organochlorine pesticides (OCPs) in urban soils of Novi Sad, Serbia.</li> <li>• to estimate the total lifetime carcinogenic risks (TLCR) and total noncarcinogenic hazard quotient (TnHQ for children) for PCBs and OCPs covering the exposure routes of ingestion of soil, inhalation of volatiles and particulates emitted from soil/street dust and dermal contact with soil/street dust and comparison with relevant worldwide data, as well as relevant regulations;</li> <li>• use of the ArcGIS 10.1 Geographic Information System software to present results of the spatial and seasonal distribution of PCBs and OCPs in soil and street dust, and</li> <li>• application of multivariate analysis (principal component analysis and cluster analysis) to investigate the correlation of PCBs and OCPs levels with the physicochemical properties of soil and street dust, to determine the source of these compounds in the investigated samples.</li> </ul> <p>The results obtained are the first reliable information on the cancer risks assessment in Serbia and the whole Western Balkan region, bridging the gap between the existing PCBs and OCPs monitoring studies and the lack of data on the risks posed by the unintentional exposure to PCBs and OCPs present in soil. Also, this is the first study dealing with the PCBs and OCPs in street dust from Novi Sad, Serbia, taken during winter and summer.</p>	
Accepted on Senate on: AS	12.07.2018.

Defended: DE	
Thesis Defend Board: DB  President: Dr. Sanja Podunavac Kuzmanović, Full Prof., Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad mentor: Dr. Biljana Škrbić, Full Prof., Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad member: Dr. Goran Vujić, Full Prof., Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad	



Карактеризација органохлорних једињења у земљишту и уличној прашини на подручју града Новог Сада – профил и процена ризика по здравље

### **Резиме**

У оквиру дисертације извршена је процена стања земљишта и уличне прашине испитивањем садржаја органохлорних једињења, као што су полихлоровани бифенили (PCB) и органохлорни пестициди (ОCP) у различитим деловима града (школска дворишта, стамбена, индустријска и рекреативна зона) Новог Сада ради увида у тренутно и сезонско стање загађености средине и одређивања степена ризика по здравље људи. Специфични циљеви докторске дисертације су: развој методе убрзане екстракције под повишеним притиском и на повишеној температури за једностепену екстракцију и пречишћавање екстракта ради гаснохроматографске анализе присуства PCB-а и ОCP-а у узорцима земљишта и уличне прашине. Оваква метода смањује време добијања поузданих резултата анализе великог броја узорака, уштеду коришћених растварача и заштиту животне и радне средине; унутрашња „in-house“ провера квалитета и поузданост развијене методе; анализа узорака земљишта и уличне прашине у различитим деловима града Новог Сада, ради добијања података о концентрацији и профилу шест индикаторских PCB-а и 18 ОCP-а, њиховој корелацији, просторној и временској расподели; процена ризика по здравље људи, нарочито деце случајним уношењем честица прашине и земљишта и поређење са релевантним подацима из света, као и одговарајућим прописима; употреба географског информационог система ARC GIS 10.1 софтвера ради представљања резултата о просторној и сезонској расподели PCB-а и ОCP-а у земљишту и уличној прашини и примена мултиваријационе анализе (анализе главних компоненти и анализе груписања) ради испитивања повезаности између садржаја PCB-а и ОCP-а са физичко-хемијским особинама земљишта и уличне прашине, ради разумевања порекла ових једињења у испитиваним матриксама.

Добијени резултати представљају прве податке, који се односе на матрикс "прашина" као индикатор могућег загађења животне средине органохлорним

једињењима у различитим деловима града Новог Сада, Републике Србије и западног Балкана. Додатно, ово су први резултати који дају приказ присуства загађујућих једињења истовремено у оба матрикса, земљишту и уличној прашини, њиховој корелацији, просторној и временској расподели и то на локацијама различитих намена укључујући и локације окупљања најмлађих. Такође, ово су први подаци о ризицима која органохлорна загађујућа једињења присутна у одређеним концентрацијама у испитиваним узорцима на простору Србије и у региону западног Балкана могу да имају по здравље становништва. Исто тако, ово су први подаци на међународном нивоу где је матрикс прашина коришћен за процену ризика на основу одређених концентрација органохлорних једињења у анализираним узорцима.

Characterization of organochlorine compounds in soil and street dust of Novi Sad -  
profile and health risk assessment

**Abstract**

The presence of organochlorine compounds, such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) were investigated in soil and street dust samples in Novi Sad. The samples were collected from the places of the youngest (schools, parks). Sixty surface soil samples and street dust samples were collected during both winter and summer season, from different types of locations: schools, recreational areas, residential and industrial zones. The specific objectives of the dissertation were: development of a rapid, automatic method for simultaneous extraction and clean up of PCBs and OCPs in soil and street dust samples using accelerated solvent extraction (ASE) for gas chromatographic analysis. This method saves analyst's time, minimizes the consumption of organic solvents and reduces their vapors into the workspace; internal "in-house" quality control of the developed method; to determine spatial and seasonal variation of 6 indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) and 18 organochlorine pesticides (OCPs) in urban soils of Novi Sad, Serbia. to estimate the total lifetime carcinogenic risks (TLCR) and total noncarcinogenic hazard quotient (TnHQ for children) for PCBs and OCPs covering the exposure routes of ingestion of soil, inhalation of volatiles and particulates emitted from soil/street dust and dermal contact with soil/street dust and comparison with relevant worldwide data, as well as relevant regulations; use of the ArcGIS 10.1 Geographic Information System software to present results of the spatial and seasonal distribution of PCBs and OCPs in soil and street dust, and application of multivariate analysis (principal component analysis and cluster analysis) to investigate the correlation of PCBs and OCPs levels with the physicochemical properties of soil and street dust, to determine the source of these compounds in the investigated samples. The results obtained are the first reliable information on the cancer risks assessment in Serbia and the whole Western Balkan region, bridging the gap between the existing PCBs and OCPs monitoring studies and the lack of data on the risks posed by the unintentional exposure to PCBs and OCPs present in soil. Also, this is the first study dealing with the PCBs and OCPs in street dust from Novi Sad, Serbia, taken during winter and summer.

## САДРЖАЈ

<b>1. УВОД</b> .....	<b>1</b>
1.1. Циљ рада.....	3
<b>2. ОПШТИ ДЕО</b> .....	<b>6</b>
2.1. Полихлоровани бифенили .....	9
2.2. Органохлорни пестициди .....	12
2.2.1. Дихлордифенилетани (DDT).....	13
2.2.2. Хлоровани циклодиени .....	14
2.2.3. Хлоровани деривати бензена и циклохексана.....	16
2.3. Анализа РСВ и ОСП у узорцима земљишта и уличне прашине.....	18
2.4. Процена ризика по здравље људи .....	24
2.5. Мултиваријационе методе анализе .....	26
2.5.1. Анализа главних компоненти .....	26
2.5.2. Анализа груписања.....	30
2.6. Просторна расподела загађујућих једињења .....	31
2.6.1. Методе просторне интерполације.....	32
2.6.2. Метода инверзних растојања (IDW) .....	35
<b>3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО</b> .....	<b>37</b>
3.1. Узорковање.....	37
3.2. Хемикалије .....	42
3.3. Метода припреме узорака.....	43
3.4. Инструментална анализа.....	45
3.5. Валидација методе за анализу РСВ-а и ОСП-а.....	50
3.6. Просторна анализа .....	52

3.7. Мултиваријационе методе анализе .....	52
3.8. Процена ризика по здравље људи .....	53
<b>4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА .....</b>	<b>59</b>
4.1. Валидација аналитичке методе.....	59
4.2. Полихлоровани бифенили .....	65
4.2.1. Концентрације РСВ-а у земљишту .....	65
4.2.2. Концентрације РСВ-а у уличној прабини .....	74
4.2.3. Просторна расподела РСВ-а у земљишту .....	77
4.2.4. Просторна расподела РСВ-а у уличној прабини.....	82
4.3. Органохлорни пестициди .....	85
4.3.1. Концентрације ОСР-а у земљишту.....	85
4.3.2. Концентрације ОСР-а у уличној прабини .....	90
4.3.3. Просторна расподела DDT-а у земљишту.....	96
4.3.4. Просторна расподела DDT-а у уличној прабини .....	100
4.4. Резултати РСА и СА .....	104
4.5. Анализа процене ризика по здравље људи .....	110
4.6. Поређење концентрација РСВ-а и DDT-а са законском регулативном	116
<b>5. ЗАКЉУЧЦИ .....</b>	<b>118</b>
<b>6. ЛИТЕРАТУРА.....</b>	<b>121</b>
<b>7. ПРИЛОЗИ .....</b>	<b>133</b>

## 1. УВОД

Загађујућа једињења представљају групу органских и неорганских једињења, присутних у свим деловима животне средине: ваздуху, води, седименту, земљишту и у живим организмима. Присуство загађујућих једињења у животној средини добило је на значају првенствено због штетног утицаја по здравље људи. Главни путеви уноса загађујућих једињења у организам су удисањем, преко хране (оралним путем) и директним контактом, кроз кожу. Нека од ових једињења при краткотрајној и/или дуготрајној изложености показују изразито мутагено и/или канцерогено дејство због чега се сврставају у групу перзистентних, биоакумулативних и токсичних супстанци. Стога, органохлорна једињења као што су полихлоровани бифенили (РСВ) и органохлорни пестициди (ОСР) су привукли значајан научни и политички интерес због распрострањености и постојаности у различитим матриксама животне средине, па тиме и потенцијалног нежељеног и штетног утицаја по здравље људи. Процена стања животне средине врши се на основу континуалног мерења параметара животне средине тј. мониторинга. Мониторинг као аналитички поступак првенствено се спроводи да би се установило у којој су мери човек и природа угрожени услед емисије загађујућих једињења. У области мониторинга загађујућих једињења у животној средини, површинско земљиште и прашина са површина улица сматрају се веома важним индикаторима степена загађења средине нарочито у градским условима. Органска загађујућа једињења као што су РСВ и ОСР се углавном задржавају у земљишту и прабини. Прашина је значајна са аспекта процене ризика удисањем или случајним уносом кроз уста те све више привлачи пажњу због могућег утицаја на људско здравље. Прашина са површина улица се сматра значајним извором загађујућих једињења присутних у честичној материји у урбаним срединама, важним за праћење квалитета и стања загађености ваздуха.

Америчка агенција за заштиту животне средине (енгл. United States Environmental Protection Agency, USEPA) је прописала смернице за процену ризика по здравље људи. Оне се примењују за карактеризацију и процену ризика по здравље људи и еколошких рецептора. Студије које се баве

испитивањем загађујућих једињења присутних у животној средини су неопходне ради утврђивања степена и извора загађења, релевантне процене ризика по здравље, примене неопходних мера у циљу смањења или спречавања потенцијалног ризика по здравље. Познато је да присуство органских загађујућих једињења чак и у ниским концентрацијама има значајан утицај на здравље људи и животну средину, те је од виталног значаја развити и применити поуздане аналитичке технике за њихово одређивање. Органска загађујућа једињења имају различите физичко-хемијске особине и посебан изазов у мониторингу представља избор припреме узорка ради добијања што већег броја података у циљу добијања целокупне слике стања квалитета животне средине и степена ризика. Развој нових убрзаних, аутоматизованих метода припреме узорка има значај у праћењу присуства већег броја једињења које припадају одређеној групи у различитим узорцима, ради процене степена загађености. Међутим, технике екстракције (као што су Сокслет екстракција, чврсто-течна екстракција, ултразвучна екстракција) су захтевне временски и користе велике количине растварача што је у супротности са принципом такозване „зелене хемије“, због чега развој нових метода (брзих, лако изводљивих, поузданих, економски исплативих) има значајну примену. Ипак, и уз одговарајућу припрему узорка, крајњи екстракт може да садржи и друга органска загађујућа једињења која ометају анализу једињења од интереса у анализираним узорцима из животне средине. Из тог разлога методе за идентификацију и квантификацију органохлорних једињења у узорцима из животне средине базирају се на високо селективној и осетљивој гасно хроматографској анализи. Подаци мониторинга загађујућих једињења чине велике базе података. Студије које се баве испитивањем загађујућих једињења у животној средини, за обраду резултата углавном примењују статистичке методе. Мултиваријационе методе анализе као што су анализа главних компоненти (РСА) и анализа груписања (СА) примењују се за идентификацију извора загађења, класификацију узорка, итд. Мултиваријационим статистичким методама може се добити бољи приказ сличности или различитости између узорка и повезаности са физичко-хемијским особинама анализираних узорка, као и уочавање потенцијалних извора загађујућих једињења. Међутим, мултиваријационе методе анализе не разматрају просторне и временске координате добијених вредности приликом обраде података. У последњих

неколико година, у циљу илустративног приказа просторне визуелне расподеле загађујућих једињења у животној средини користи се географски информациони систем (GIS). Основу GIS-а представља база добијених резултата за једињења од интереса. GIS омогућава интерпретацију и процену информација из базе података, ради добијања потпуније слике о „скривеним“ унутрашњим односима међу подацима како би се адекватно спровела просторна анализа. Просторна расподела загађујућих једињења и визуализација резултата процене ризика по здравље људи је важна за боље разумевање извора загађења, рецептора и путева изложености где може доћи до интеракције између људи и загађене средине.

### 1.1. Циљ рада

Основни циљ докторске дисертације је процена стања земљишта и први пут уличне прашине у односу на присуство органохлорних једињења, као што су РСВ-и и ОСР-и у различитим деловима града (школска дворишта, стамбена, индустријска и рекреативна зона) Новог Сада ради увида у тренутно и сезонско стање загађености средине и одређивања степена ризика по здравље људи укључујући: канцерогени ризик узрокован гутањем честица земљишта/прашине, канцерогени ризик узрокован директним контактом коже са честица земљишта/прашине, канцерогени ризик узрокован удисањем честица земљишта/прашине, укупни животни канцерогени ризик као и неканцерогени ризик изражен преко коефицијента опасности.

. Спровођење заданог циља подразумева извођење следећих специфичних циљева:

- развој методе убрзане екстракције под повишеним притиском и на повишеној температури за једностепену екстракцију и пречишћавање екстракта ради гаснохроматографске анализе присуства РСВ-а и ОСР-а у узорцима земљишта и уличне прашине. Развојем нове методе за једностепено пречишћавање и екстракцију РСВ-а и ОСР-а у узорцима земљишта и уличне прашине значајно ће се смањити време добијања поузданих резултата анализе великог броја узорака, уштеда коришћених растварача, а додатно и заштиту животне и радне средине;



- унутрашња „*in-house*“ провера квалитета и поузданости развијене методе;
- примена развијене методе за анализу узорака земљишта и уличне прашине ради добијања података о концентрацији и профилу шест индикаторских РСВ-а и 18 ОСР-а у Новом Саду. Присуство различитих једињења у уличној прашини је изучавано у градовима других земаља, при чему нема оваквих података за Републику Србију и Западни Балкан. Ово су први подаци, који се односе на матрикс „прашина“ као индикатора могућег загађења животне средине органохлорним једињењима у различитим деловима града Новог Сада, Републике Србије и Западног Балкана, који ће такође указати на могуће узроке присуства органохлорних једињења. Додатно, ово су први подаци о присуству РСВ-а и ОСР-а истовремено у уличној прашини и земљишту, њиховој корелацији, просторној и временској расподели;
- процениће се ризик по здравље људи, нарочито деце случајним уношењем честица прашине и земљишта и упоредити са релевантним подацима из света, као и одговарајућим прописима. Ово су први подаци о ризицима које органска загађујућа једињења присутна у одређеним концентрацијама у испитиваним узорцима на простору Србије и у региону Западног Балкана могу да имају по здравље становништва. Додатно, утврђивањем ризика по здравље људи и деце кроз канцерогени односно неканцерогени утицај добиће се увид у тренутно стање тј. потребу избегавања или коришћења одређених локација за друштвене активности. Ово су први подаци у свету где је матрикс прашина коришћен за процену ризика на основу одређених концентрација органохлорних једињења у анализираним узорцима.
- употреба географског информационог система ArcGIS 10.1 софтвера ради описивања просторне и сезонске расподеле РСВ-а и ОСР-а у земљишту и уличној прашини. Добијене карте ће послужити за идентификацију потенцијалних извора једињења од интереса. Идентификација извора загађења је веома значајна како би се смањили њихови утицаји на животну средину и ризик по здравље

људи. Додатно, како су испитиване локације различите по намени и фреквенцији саобраћаја, добијене карте су послужиле за сагледавање утицаја објеката и зона у насељима, као и тока и фреквенције саобраћаја (тј. процеса сагоревања) на емисију анализираних једињења и степена утицаја на животну средину и

- примена мултиваријационе анализе (РСА и СА) ради испитивања повезаности између садржаја РСВ-а и ОСР-а са физичко-хемијским особинама земљишта и уличне прашине, ради разумевања порекла ових једињења у испитиваним матриксама.

## 2. ОПШТИ ДЕО

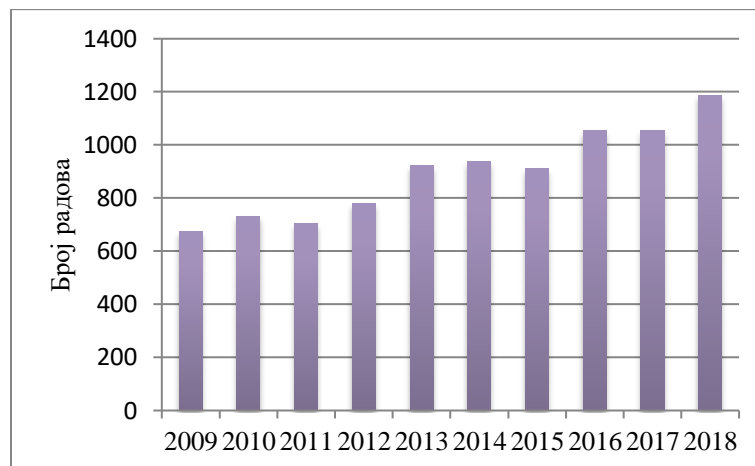
Органохлорна једињења (у даљем тексту: ОСС) су органска једињења која у молекулу садрже бар један атом хлора везан ковалентном везом. Због њихове разноврсне структуре, самим тим и различитих хемијских особина, чине класу једињења, која су нашла широку примену у различитим областима индустрије. Органохлорна једињења као што су РСВ-и и ОСР-и су полуиспарљива, релативно липофилна и постојана једињења, присутна у различитим матриксама у животној средини [1-2]. Стокхолмском конвенцијом 2001. године је регулисана употреба и производња РСВ-а и ОСР-а, међутим, они се и даље могу наћи у води, ваздуху и земљишту широм света [3-4]. РСВ –и и ОСР-и имају токсичне карактеристике и везују се за масно ткиво људи и животиња што их сврстава у биоаккумулативна токсична једињења. Услед испаравања са земљишта доспевају у ваздух где се сувом или влажном депозицијом враћају до земљишта, прашине и /или водених површина при чему долази до кружења у природи. Понављањем процеса долази до њиховог транспорта на велике удаљености ваздушним масама [5]. Иако се концентришу близу извора емисије, присуство ОСС утврђено је у свим сферама животне средине, чак и у подручјима где производња и употреба ових једињења никад није забележена, а као последица транспорта на велике удаљености ваздушним масама [6]. Кретање ваздушним масама се одвија из правца топлијих ка хладнијим крајевима попут Аљаске, а затим се таложе због ниске температуре. Акумулирана једињења остају дужи временски период, јер ниска температура ваздуха спречава њихово поновно испаравање што доводи до кондензације и таложења [7]. При процени стања животне средине, неопходно је сагледати бројне факторе, који утичу на понашање загађујућих једињења у животној средини. Физичко- хемијски и биолошки процеси који утичу на животни циклус загађујућих једињења у природи и на њихову миграцију из једног матрикса у други су:

- физичко-хемијске особине једињења (нпр. напон паре, растворљивост),
- физичко-хемијске особине матрикса (текстура, структура и порозност),

- метеоролошки фактори (температура ваздуха, правац ветра),
- близина извора и друго [5].

Земљиште је познати индикатор присуства загађујућих једињења укључујући и органохлорна једињења у урбаним срединама. У задњих неколико година и улична прашина као потенцијални матрикс загађења добија на значају. Органохлорна једињења емитована из различитих извора у ваздух, везују се за честичну материју у ваздуху и неминовно се таложе у највећој мери на земљиште укључујући и праšину. Земљиште има важну улогу у расподели РСВ-а и ОСР-а широм света. Због сличних физичко-хемијских особина претпоставља се да је „судбина“ РСВ-а и ОСР-а слична у седименту и земљишту. Међутим, физичко-хемијске особине матрикса имају такође значајан утицај на њихово присуство и евентуалну акумулацију, те је пожељно да се испитају током мониторинга [8]. Депозити ових једињења у земљишту и праšини се понашају као извор загађења услед испаравања или испирања атмосферским падавинама. Загађено земљиште нарочито праšина може имати штетне последице на екосистем и здравље људи, стога праћење концентрација и идентификација извора је веома значајна како би се смањио утицај могућих извора на животну средину и здравље популације [9]. Земљиште задржава веће концентрације високохлорованих бифенила, дихлородифенилтрихлороетана и дихлородифенилдихлоретилена, са израженијом акумулацијом током зиме и значајнијим испаравањем током лета [10]. Подаци о расподели органских загађујућих једињења у земљишту служе за одређивање нивоа загађења, идентификацију извора емисије и процену ризика по здравље људи [6]. Улична прашина представља прве депозите урбаних атмосферских честица као и органохлорних једињења. Стога, загађење уличне праšине може представљати добар показатељ атмосферске контаминације и судбине/путева органских и неорганских једињења, која имају тенденцију да одражавају потенцијалне нетачкасте (расуте, дифузионе) изворе у близини мерних места из којих се емитују загађујућа једињења у земљиште, воду или ваздух [11-14]. Као „носач“ загађујућих једињења, улична прашина не утиче само на квалитет ваздуха у граду већ и директно угрожава здравље људи [12]. Последње деценије, улична прашина представља матрикс који је све више предмет изучавања многих

истраживачких група широм света што потврђује и број радова из електронске базе SCIENCE DIRECT (слика 2.1).



*Слика 2.1 Број радова у којима је кључна реч „street dust“ електронске базе SCIENCE DIRECT (16.04.2019)*

Честице уличне прашине су малог пречника и велике покретљивости, што представља посебан ризик по здравље људи. Улична прашина представља хетерогену смесу наталожених честица на путевима из природних и/или антропогених извора. Међу природним изворима уличне прашине најзначајни су:

- ерозија земљишта,
- ресуспензија честица земљишта,
- атмосферско дејство на материјал и
- атмосферска депозија.

Од људских активности главни допринос уличној прашини представља:

- пораст урбанизације,
- индустрија,
- транспортне активности (издувни гасови аутомобила, остаци гума, хабање кочница, хабање плочника или асфалта),
- производња енергије, изградња и рушење објеката.

Под утицајем саобраћаја, улична прашина са свим "везаним" загађујућим једињењима се ресуспендује са површине улица и „шири“ доспевајући на земљиште, у унутрашњост објеката, на површину биљака и др., при чему

посебан ризик по здравље људи носи „подигнута“ прашина, и то честице малих пречника, услед могућности њиховог уноса у организам удисањем или гутањем [15].

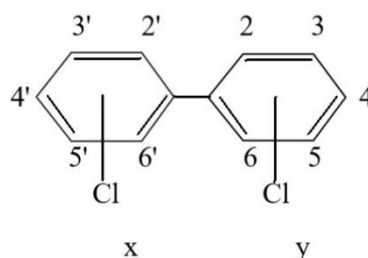
Одређивање загађујућих једињења у уличној прашини је важно ради квантификација урбаног загађења, добијања информација о могућим локалним изворима и потенцијалним опасностима. Познавање постојећег стања један је од најважнијих елемената за успешно управљање животном средином и заштиту здравља у урбаним срединама. Бројним прописима дефинисане су дозвољене границе ових једињења у различитим матриксама животне средине. Међутим, не постоје прописи који дефинишу максимално дозвољене концентрације загађујућих једињења у уличној прашини. Процена ризика од загађене прашине показује да се DDT-и и РСВ-и сматрају главним фактором за развој рака, посебно код деце кроз орални унос као главни пут изложености прашини [16].

Велики број различитих студија је спроведен у циљу испитивања присуства и садржаја постојаних органских једињења, као што су полициклични ароматични угљоводоници [17-20], естри фталне киселине [21] као и неорганских, тешких елемената [22-24] у градској уличној прашини. Штавише, до сада су спроведене различите студије у циљу одређивања концентрација РСВ и ОСР у прашини која се скупља у затвореним просторима (нпр. кућна прашина, прашина у аутомобилима, у пословним објектима) у различитим градовима широм света [25-34]. Међу најзаступљенијим конгенерима РСВ-а који су одређени у прашини из затворених простора су РСВ 138 и 153. Међутим, постоји релативно мало студија у којима су одређиване концентрације РСВ-а и ОСР-а у уличној прашини [12, 14, 16, 33, 34].

## 2.1. Полихлоровани бифенили

Полихлоровани бифенили (РСВ) су угљоводоници – органска једињења карактеристичне бифенилне структуре са везаним атомима хлора (слика 2.2). РСВ-и се могу наћи у облику тешких уљаних течности, белих кристала до лепљивих смола [35]. Слабо су растворљиви у води, а добро у органским растварачима. Постоји 209 различитих РСВ-а (конгенера), који се међусобно

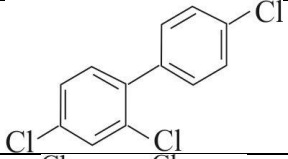
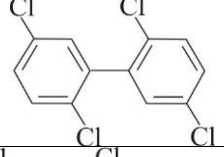
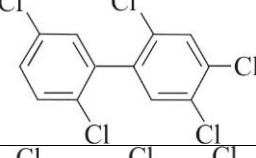
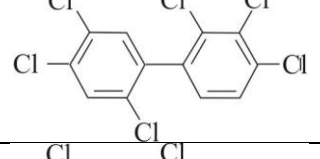
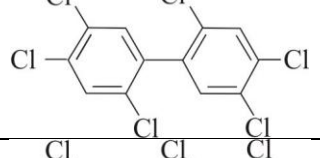
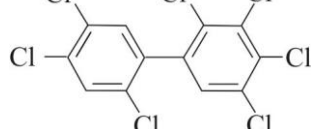
разликују по броју супституисних атома хлора (1-10) и њиховом положају у молекулу бифенила [5].



**Слика 2.2** Општа структурна формула полихлорованих бифенила ( $x=1-5$ ,  $y=1-5$ ,  $x+y \geq 1$ ) [5]

Положај и број атома хлора у молекулу утиче на физичко-хемијске особине, а самим тим на понашање у природи и токсичност конгенера РСВ-а. Физичко-хемијске особине које су им омогућиле широку примену су: висока температура кључања, неексплозивност, мала електрична и велика топлотна проводљивост, хемијска стабилност и друго. Од 1929. године кад су први пут индустријски произведени, РСВ-и су се користили као диелектрични флуиди у кондензаторима и трансформаторима, као пластификатори у бојама, спојним заптивачима и за многе друге примене, тако да су потенцијални извори њихове емисије у животну средину различита постројења хемијске индустрије, рафинерије нафте, цементна индустрија, сагоревање горива и отпада, итд. [5, 36]. 12 РСВ конгенера који садрже четири или више атома хлора и један или ниједан атом хлоро у орто положајима су једињења која су по токсичности слична диоксину (енгл. dioxin-like) РСВ [5, 37]. Токсичност „dioxin-like“ РСВ-а (РСВ 77, 81, 105, 114, 118, 123, 126, 156, 157, 167, 169, 189) се изражава у односу на најтоксичнији хлоровани ароматични угљоводник - 2,3,7,8-тетрахлородибензо-р-диоксин (TCDD). Иако постоји велики број различитих РСВ-а, за истраживање и праћење њихових концентрација у узорцима из животне средине Стокхолмском конвенцијом је препоручено мерење шест индикаторских РСВ-а (РСВ-28, РСВ-52, РСВ-101, РСВ-138, РСВ-153, и РСВ-180). Индикаторски РСВ су одређени у већим концентрацијама у животној средини, храни и људском организму у односу на друге конгенере. Називи и хемијске структуре шест индикаторских РСВ-а су приказани у табели 2.1.

**Табела 2.1** Хемијски називи и структуре индикаторских полихлорованих бифенила

Једињење	Скраћеница	Структурна формула
2,4,4'-трихлоробифенил	PCB-28	
2,2',5,5'-тетрахлоробифенил	PCB-52	
2,2',4,5,5'-пентахлоробифенил	PCB-101	
2,2',3,4,4',5'-хексахлоробифенил	PCB-138	
2,2',4,4',5,5'- хексахлоробифенил	PCB-153	
2,2',3,4,4',5,5'-хептахлоробифенил	PCB-180	

Када доспеју у животну средину, РСВ-и се разлажу под дејством сунчеве светлости и микроорганизама [38]. Полуживоти индикаторских РСВ-а у ваздуху, води, земљишту и седиментима приказани су у табели 2.2. Постојаност РСВ-а у животној средини зависи од броја атома хлора и њихове позиције у молекулу и расте са бројем атома хлора [38]. Конгенери РСВ-а са нижим садржајем хлора су испарљивији, лако се транспортују кроз атмосферу и таложе на велике удаљености од извора емисије, док РСВ са већим садржајем хлора се таложе ближе извора. У зависности од профила РСВ конгенера у узорцима из животне средине могу се добити информације о извору, понашању и судбини РСВ-а у природи [39,1].

**Табела 2.2** Полуживот одабраних РСВ-а, изражен у годинама [37]



PCB конгенер	Полу-живот (године)			
	Ваздух	Вода	Земљиште	Седименти
PCB-28	0,008	0,165	2,966	2,976
PCB-52	0,171	3,422	9,99	9,993
PCB-101	0,342	6,845	9,993	9,993
PCB-138	0,685	13,699	18,836	18,836
PCB-153	0,684	13,689	18,823	18,823
PCB-180	1,369	27,379	37,645	37,988

Укупна количина PCB-а произведена у свету је процењена на око 1,2 до 1,3 милиона тона и налази се и даље у животној средини [40,41]. На подручју северне хемисфере је присутно 97% укупно произведених PCB-а, од чега 18% у распону од 40 до 42° северне географске ширине [42]. У Републици Србији, PCB се никад нису производили, једино опрема која садржи ова једињења је произведена у Младеновцу и Рипњу до 1986. [36]. PCB-и су се код нас користили као диелектрични флуиди у трансформаторима и кондензаторима, који су садржили PCB-е са пента до хепта хлорованим конгенерима [1]. Током рата деведесетих година XX века, из спаљених и оштећених индустријских погона (рафинерија, електродистрибуција, аутоиндустрија и др.) и војних мета исцуриле су велике количине PCB-а у животну средину: више од 1000 електричних трафостаница које садрже PCB су оштећене [38]. Оштећени трансформатори и кондензатори оригинално пуњени са PCB смесама, услед цурења постали су значајан извор PCB загађења земљишта бивше Југославије [5, 43]. Ограничавање и постепена забрана производње, употребе и увоза PCB-а је започела широм света још током 70-тих година XX века због тератогеног, имуногеног или канцерогеног здравственог ефекта [5, 44].

## 2.2. Органохлорни пестициди

ОСР су синтетска органска једињења која су имала широку примену од 1940. године у пољопривреди за пораст производње, у домаћинствима, баштама, јавним местима и институцијама због њихове ефикасности у контроли штеточина и болести [45, 46]. ОСР су позната као канцерогена једињења која

утичу на ендокрини систем [45]. Такође, изазивају неуролошка оштећења и смрт [47]. У групу органохлорних пестицида се убрајају:

- дихлордифенилетани (DDT, метоксихлор)
- хлоровани циклодиени (алдрин, диелдрин, ендосулфан, ендрин и др.)
- хлорована једињења бензена и циклохексана (линдан, хексахлороциклохексан) [47].

### 2.2.1. Дихлордифенилетани (DDT)

Када се говори о DDT генерално се мисли на *p*, *p'*-DDT (1,1,1-трихлоро-2,2 (бис (*p*-хлорофенил) етан) [47]. Међутим, технички DDT представља смесу изомера чија је активна компонента *p,p'*-DDT (65-80%). Поред *p,p'*-DDT, DDT садржи 14 других компонената од којих су већинске *o,p'*- DDT (15-21%); *p,p'*-DDD (до 4%) и *o,o'*-DDT (у траговима) [48]. Технички DDT је бео прах, без укуса и мириса. Добија се реакцијом хлоробензена и трихлороетанола у присуству концентроване сумпорне киселине. Први пут је синтетизован 1874. године, али тек 1939. године Müller и његови сарадници су открили његове инсектицидне особине. Августа 1945. године DDT је пуштен у комерцијалне сврхе, а убрзо након тога почела је примена DDT-а у цивилне и пољопривредне сврхе. Користио се после Другог светског рата у борби против комараца који су ширили маларију и тифус [49]. Укупно произведена количина техничког DDT процењена је на два милиона тона. Технички DDT такође садржи DDE (1,1-дихлоро-2,2-бис(*p*-хлорофенил)етилен) и DDD (1,1-дихлоро-2,2-бис(*p*-хлорофенил)етан) као нечистоће [48]. Директна изложеност DDT при ниским концентрацијама доводи до главобоље, мучнине, повраћања, збуњености и тремора. Шта више, акумулација DDT-а у организму утиче на нервни систем и узрокује појаву тумора. DDT се доводи у везу са раком панкреаса.

Присуство атома хлора у DDT и његовим метаболитима и липофилност чине их веома екотоксичним [49]. Концентрациони однос *p,p'*-DDT/ *p,p'*-DDE+*p,p'*-DDD се користи за одређивање историје уноса [7, 50, 51] и уколико је нижи од 1 указује на стари унос *p,p'*-DDT, тј. његово присуство у испитиваним узорцима од раније.

### 2.2.2. Хлоровани циклодиени

Хлоровани циклодиени су деривати хексахлороциклопентадиена. Најпознатији су:

- алдрин,
- диелдрин,
- ендосулфан,
- ендрин, хептахлор,
- хептахлор епоксид,
- хлордан.

Органохлорни циклодиени су антагонисти неуротрансмитера  $\gamma$ -аминобутерне киселине (у даљем тексту: GABA). Везују се на GABA рецепторе инхибирајући пренос акционог потенцијала на следећи неурон, при чему долази до конвулзија, агитације, раздраживости и других нервних поремећаја. Такође утичу на ендокрини систем, изазивају рак, поремећај ензимских функција и многе друге поремећаје [52]. Тровање циклодиенима започиње изненадним конвулзијама, често без претходних манифестација као што су главобоља, мучнина, повраћање и сл. Напади проузроковани циклодиенима могу се појавити до 48 сати након излагања и могу се понављати периодично у наредним данима [53].

**Алдрин и диелдрин** су синтетички органохлорни инсектициди веома сличне хемијске структуре. Први пут су синтетисани 1948. године, а 1950. године су први пут коришћени за комерцијалне сврхе. Алдрин се производи Дилс-Алдеровом реакцијом хексахлороциклопентадиена са бициклохептадиеном, док диелдрин настаје епоксидацијом алдрина са перацетатом или пербензоевом киселином али такође може настати кондензацијом хексахлороциклопентадиена са епоксидом бициклохептадиена. Чист алдрин и диелдрин су беле прашкасте супстанце са благим хемијским мирисом, док су технички прашкови тамније боје. Стабилни су у присуству органских и неоганских база и благих киселина, благо су корозивни за метале приликом складиштења. Диелдрин је стереоизомер ендрина. Првобитно су се користили за заштиту пољопривредних усева, против мрава, термита и за контролу векторских болести [48]. Диелдрин, алдрин и ендрин су веома

токсични инсектициди. Првобитно су дизајнирани као замена за DDT. Ова једињења имала су широку примену у пољопривреди током 50-тих и раних 70-тих година XX века. Иако веома ефикасни у контроли инсеката, забрањени су за употребу 70-тих година XX века у многим земљама. Пре њихове забране 1991. године у Србији, интензивно су се користили против инсеката на пољопривредном земљишту нарочито у Војводини. Полуживот диелдрин у земљишту је око 25 година, док је полуживот ендрина до 12 година [54]. При доспевању у животну средину, под дејством сунца и бактерија, алдрин се веома брзо разлаже до диелдрин. Диелдрин се веома споро разлаже у сферама животне средине због тога што се чврсто везује за земљиште па самим тим споро и испарава у ваздух. Биљке усвајају и акумулирају алдрин и диелдрин из земљишта. Приликом конзумирања загађене хране, пре свега коренских усева, рибе и морске хране, долази до изложености алдрину и диелдрину. Акумулација алдрин и диелдрин у организму траје годинама након изложености, а последице ове изложености се манифестује на нервни систем [55].

**Ендрин** је органохлорни инсектицид. Бела кристална супстанца, растворљива у ацетону, бензену, угљентетрахлориду и хексану. Први пут је синтетисан 1950. године. Добија се епоксидацијом изодрина са персирћетном киселином. Изодрин се добија Дилс-Алдеровом адицијом циклопентадиена на хексахлороциклохептадиен [48]. Ендрин и диелдрин су стереоизомери. Ендрин је хидрофобан, адсорбује се на честице земљишта и непокретан је. Иако постојан, разлаже се у присуству светлости до ендрин кетона и ендрин алдехида.

**Хептахлор** је бела кристална супстанца са мирисом камфора. Први пут је синтетисан 1946. године у САД и Немачкој. Растворљив је у органским растварачима нпр. ацетону, бензену, угљен-тетрахлориду, циклохексану, етанолу, ксилену и води. Хептахлор настаје у реакцији супституције хлордена са сулфурилхлоридом где се водоник замењује са хлором. Хептахлор се веома лако трансформише у хептахлор епоксид. Хептахлор епоксид је хидрофобан и слабо растворљив у води и користио се као инсектицид у домаћинству и пољопривреди [48].

**Метоксихлор** је безбојан кристал. Практично нерастворан у води, средње растворан у етанолу, лако растворан у већини ароматичних растварача.

Први пут је синтетисан 1893. године. 1944. године у Немачкој откривају његове инсектицидне особине, а комерцијална производња започиње 1946. године. Добија се кондензацијом метил фенил етра (анисол) са хлоралом у присуству сумпорне киселине [48].

### 2.2.3. Хлоровани деривати бензена и циклохексана

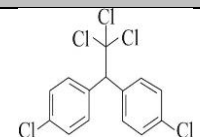
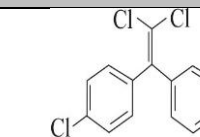
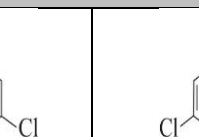
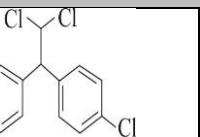
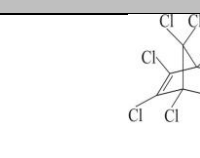

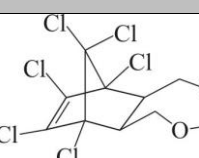
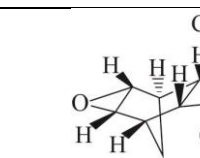
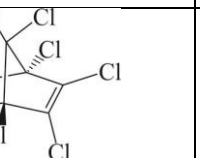
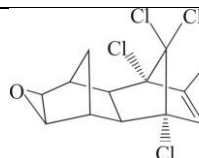
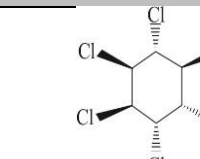
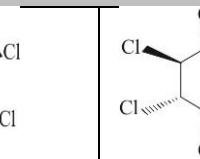
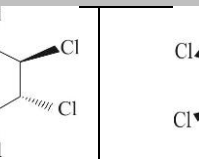
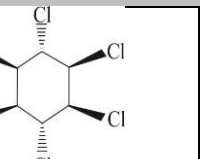
Хлоровани бензени и циклохексани су се користили као средства за сузбијање гљивица.

**Хексахлоробензен** је у облику белих иглица, практично нерастворан у води, а веома растворан у бензену, растворан у хлороформу и диетилетру, слабо растворан у етанолу. Први пут се користио 1945. године као фунгицид.

**Хексахлороциклохексан** – је први пут синтетисан 1825. године, али тек у периоду од 1940-1941. су откривене његове инсектицидне особине. Комерцијална производња у САД започиње после Другог светског рата. Добија се хлоринацијом бензена у присуству ултра-виолетне светлости, при чему настаје смеша изомера. Постоје две формулације хексахлороциклохексана: технички НСН и линдан. Технички НСН се састоји из  $\alpha$ -НСН (60-70%),  $\beta$ -НСН (5-12%),  $\gamma$ -НСН (10-12%),  $\delta$ -НСН (6-10%) и  $\varepsilon$ -НСН (3-4%), док линдан садржи око 99%  $\gamma$ -НСН. Од пет изомера само  $\gamma$ -хексахлороциклохексан има инсектицидно дејство и продавао се под трговачким називом Линдан. Линдан је активан састојак шампона или лосиона коришћених да елиминише вашке и шугу.  $\gamma$ -НСН се користио за третман семена и садница, стоке, шумских производа и земљишта [48].

Структурне формуле неких органохлорних једињења су приказане у табели 2.3.

Табела 2.3 Хемијска структура неких органохлорних пестицида

Дихлордифенилетани			
			
Дихлородифенилетан (DDT)	Дихлородифенилди хлороетилен (DDE)	Дихлородифенилдих лороетан (DDD)	Метоксиклор (Диметокси-DDT)
Хлоровани циклодиени			
			
$\alpha$ -Ендосулфан	$\beta$ - Ендосулфан	Ендосулфан сулфат	
			
Диелдрин	Ендрин	Ендрин алдехид	
Хлоровани циклохексани			
			
Алфа- хексахлороциклохек сан $\alpha$ -НСН	Бета- хексахлороц иклохексан $\beta$ -НСН	Гама- хексахлороциклогек сан $\gamma$ -НСН	Делта- хексахлороциклох ексан $\delta$ -НСН

Упркос забрани производње и примене ОСР-а, они се и даље користе у многим земљама у развоју. Производња перзистентних пестицида код нас обухватала је само производњу DDT од 1947. у фабрици „Зорка-заштита биља“ у Шапцу са годишњом производњом од 600 t. Производња DDT-а је престала раних 70-тих. На територији Србије су се употребљавали алдрин, диелдрин и ендрин увезени из Словеније и Хрватске, као и линдан и хептахлор из Македоније; употреба линдана у Србији је забрањена тек 2007. године [36]. ОСР дефинисани Стокхолмском конвенцијом су забрањени за пољопривредну

трговину и употребу у Србији током седамдесетих и осамдесетих година XX века. Употреба DDT-а у сектору јавног здравља је престала раних деведесетих година прошлог века [53].

### **2.3. Анализа РСВ и ОСР у узорцима земљишта и уличне прашине**

Анализа РСВ-а и ОСР-а у узорцима земљишта и уличне прашине спроводи се у оквиру мониторинга у циљу процене квалитета стања животне средине. Познато је да присуство РСВ-а и ОСР-а чак и у веома ниским концентрацијама има значајан утицај по здравље људи и животну средину, стога је од виталног значаја развој и примена аналитичких техника за њихово издвајање и одређивање са што нижом границом детекције. Посебан изазов приликом развијања методе представља избор методе припреме узорка. Како ОСР имају различиту структуру (дихлородифенилетани, хлоровани циклодиени, итд.), самим тим и различите физичко-хемијске особине (за разлику од РСВ-а који су прилично слични) оптимални услови припреме узорака који су погодни за једне ОСР-е нису идентични за друге [57]. Услед великог броја различитих метода припреме и анализе узорака избор методе/метода зависиће од врсте анализираног узорка, економичности методе и крајње анализе [5]. У основи припрема узорка се састоји од екстракције (издвајања) РСВ-а и ОСР-а из узорка и изолације (сепарације) фракција [5]. Технике екстракције (као што су Сокслет екстракција, екстракција чврсто-течно, течно-течно, ултразвучна екстракција) су временски захтевне и користе велике количине растварача што је у супротности са принципом такозване „зелене хемије“ због чега развој нових метода (брзих, лако изводљивих, поузданих, економски исплативих) има значајну примену у праћењу присутва већег броја једињења у различитим узорцима, ради процене степена загађености. Методе припреме узорака и идентификације РСВ-а и ОСР-а у узорцима земљишта су приказане у табели 2.4. На основу података приказаних у табели 2.4 произилази да је последњих година најчешће примењива екстракциона метода за њихово издвајање убрзана екстракција под високим притиском (ASE) праћена традиционалном Сокслет екстракцијом. Убрзана екстракција под високим притиском је модерна екстракциона метода која је први пут представљена 1995. године. За екстракцију РСВ-а и ОСР-а из

узорака од интереса најчешће се користи смеша растварача хексана и метилен-хлорида. Обзиром да се у екстракту поред РСВ-а и ОСР-а налазе многа друга органска једињења која се такође издвајају приликом екстракције, неопходно је извршити пречишћавање екстракта како би се добила што чистија фракција [5]. Међутим, у многим развијеним методама, пречишћавање екстракта је најдужа фаза која доводи до губитака анализираних једињења и потрошње великих количина растварача. Бројне методе пречишћавања екстракта подразумевају коришћење стаклених колона пуњене са алуминијум оксидом, силика гелом заједно и/или одовојено. Ретке су студије које интегришу кораке пречишћавања и екстракције. Инструменталне технике које се најчешће користе за идентификацију и квантификацију присутних РСВ-а и ОСР-а су гасна хроматографија са електрон апсорбујућим детектором (ECD) и/или детектор на принципу масене спектрометрије (MS).



Табела 2.4 Методе припреме и анализе узорка земљишта за одређивање полихлорованих бифенила и органохлорних пестицида

Испитивана једињења	Узорак	Екстракција и пречишћавање	Идентификација	Референца
7 РСВ и 7 ОСР	Земљиште (осушено преко ноћи)	<p>ASE, растварач: хексан: <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math> (1:2)</p> <p>Колонска хроматографија на комбинованом слоју 4 g флорисила (3% деактивиран) и 4 g силика гела (3% деактивиран), прекривеном са 3 g анхидрованог <math>\text{Na}_2\text{SO}_4</math>.</p> <p>Елуирање са 20 ml хексана, потом са 20 ml <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>.</p> <p>Упаравање до 0,1 ml.</p>	<p>GC-<math>\mu</math>ECD</p> <p>Метода унутрашњег стандарда (пентахлоронитробензен)</p> <p>PCB</p> <p>LOQ (0,12 и 0,5 ng/g)</p> <p>Recovery 60-121%</p> <p>DDT и HCH</p> <p>LOQ (0,01 и 0,1 ng/g)</p> <p>Recovery 72-133%</p>	[58]
6 РСВ, 14 ОСР	25 g земљишта (осушено преко ноћи) и помешано са $\text{Na}_2\text{SO}_4$	<p>Сокслет екстракција, <math>\text{CH}_2\text{Cl}_2</math>, 24 h</p> <p>Упаравање у ротационом вакуум упаривачу, и реконструкција у n-хексану.</p> <p>Концентрисан екстракт је подељен у две фракције.</p> <p>Прва фракција се користи за анализу РСВ-а и ОСР-а. Фракцију 1 промућкати са 1 ml с.с <math>\text{H}_2\text{SO}_4</math> ради уклањања липида и опрати са дејонизованом водом.</p> <p>Упарити до 1 ml у струји азота. Колонска</p>	<p>GC-MS</p> <p>Метода унутрашњег стандарда (пентахлоронитробензен)</p> <p>ОСР</p> <p>LOD (0,01 - 10,09 pg/g)</p> <p>PCB</p> <p>LOD (0,06 – 1,99 pg/g)</p>	[59]

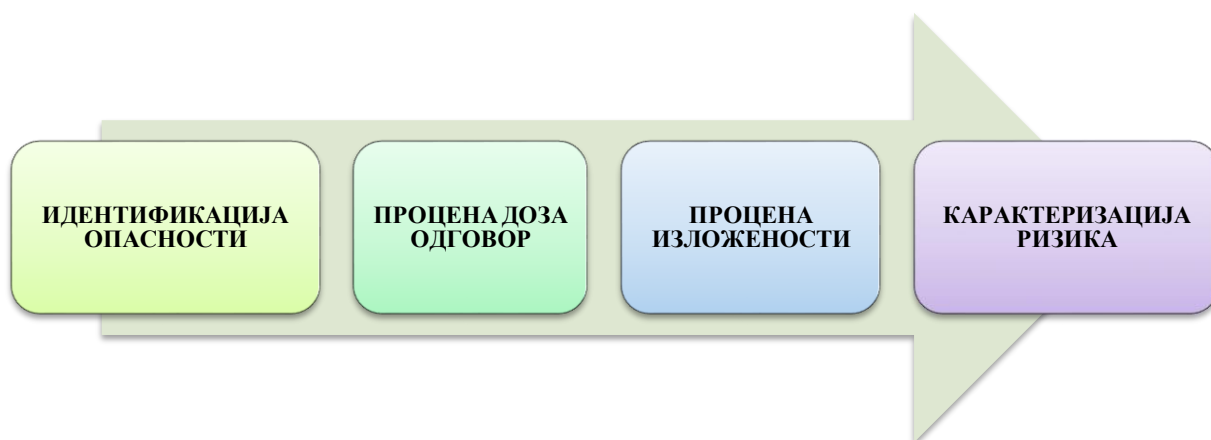
		хроматографија са 3 g анхидрованог Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , елуирати са 12 ml хексана. Концентрисати до 1 ml у струји азота. Пречишњавање гел пермеабилном хроматографијом са смесом CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> и хексана (1:1). Концентрисати до 1 ml у струји азота. Додати интерни стандард концентрисати до 100 µl.	Recovery за PCB и OCP 63-84%	
18 PCB, 24 OCP	Земљиште дисперговано са анхидрованим Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	ASE, растварач: хексан:ацетон (3:1). Добијени екстракт концентрисати до 10 ml и поделити на три фракције (2:2:1) за анализу PCB-а, OCP-а и PAH-а. Фракцију за анализу PCB-а оставити преко ноћи у с.с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Колонска хроматографија на силика гелу. OCP фракција - колонска хроматографија на Флорисилу. Концентрисање екстракта за анализу PCB –а до запремине од 50 µl PCB и 100 µl за анализу OCP-а	GC-MS Метода унутрашњег стандарда PCB LOD 0,003 µg/kg Recovery 96±14% OCP LOD 0,005 µg/kg Recovery 93±15%	[60]
32 PCB и 15 OCP	Земљиште (осушено преко ноћи)	Сокслет екстракција, хексан: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1), 24 h. Концентрисати до 1 ml. Колонска хроматографија на комбинованом слоју неутралног силика гела (3% деактивирана) и алуминијум оксида (3% деактивирана) прекривеног	GC-MS/MS Метода унутрашњег стандарда MDL 0,4-1 pg/g TCmX 72 ± 6,5%	[61]

		са анхидрованим Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Елуирање фракције ОСП-а и РСВ-а са хексан: CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1), Концентрисање екстракта до 0,2 ml у струји азота. Реконструкција у додекану.	Recovery PCB 30 80 ± 8,3%, PCB 198 90 ± 8,2% PCB 209 94 ± 10,5%.	
7 РСВ и 10 ОСП	Земљиште (осушено преко ноћи)	Сокслет екстракција, DCM, 48 h. Додати бакарни прах ради десулфуризације. Упаравање до 5–10 ml ротационим вакуум упаривачем. Упаравање у струји азота до 1 ml. Реконструкција у 10-15 ml хексана. Колонска хроматографија на комбинованом слоју 3% силика гела и 10% алуминијум оксида, прекривеног са 1 g анхидрованог Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Елуирати са смесом растварача хексан:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (v/v 1:1). Упарити до 0,5 ml, а потом до запремине 0,2 ml у струји азота.	GC-MS Метода унутрашњег стандарда PCB LOD 0,36–0,71 pg/g Recovery 75,6%–121,8% ОСП LOD 0,04 – 0,1 pg/g Recovery 69,5%–105%	[62]
13 РСВ и 16 ОСП	Земљиште (осушено преко ноћи) дисперговано са Флорисил	ASE 350, растварач n-хексан Упаравање до 10 ml. Колонска хроматографија на Флорисилу. Елуирање са n-хексан/ CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> (1:1).	GC-MS-MS Метода унутрашњег стандарда PCB	[63]

		Упаравање до сува. Реконструкција у толуену.	LOD $1,60 \pm 0,18$ mg/kg Recovery 76,80 - 100,90% ОСР LOD $0,37 \pm 0,53$ mg/kg Recovery 67,82 - 102,17%	
31 РСВ и 13 ОСР	Земљиште	Сокслет екстракција, DCM, 16 h. Реконструкција екстракта у хексану. Колонска хроматографија на комбинованом слоју 10 g силика гела/ 1 g алумине (прекривеном са 1 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . Реконструкција остатка у 4 ml хексана. Промућкати са 1 ml с.с H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ради уклањања липида и воскова. Пречишћавање на 6 g Biobead (SX-3) колони ради уклањања преосталих липида. Елуирање са смесом растварача хексана/ DCM = 1:1.	GC-MS Метода унутрашњег стандарда Recovery 89–130%.	[4]

## 2.4. Процена ризика по здравље људи

Процена ризика по здравље људи обухвата утврђивање природе ефеката и вероватноће која описује степен угрожености здравља јединке изложене дејству загађујућих једињења или група загађујућих једињења присутних у животној средини. Састоји се из четири фазе: идентификација опасности (хазарда); одређивање дозе; процене изложености и карактеризације ризика (слика 2.3). Велики број студија је указао на ризик по здравље људи услед контакта са различитим матриксама из животне средине. За становнике урбаних средина, удисање, гутање и директни контакт коже са суспендованим честицама прашине и честицама земљишта су основни путеви изложености токсичним загађујућим једињењима који су акумулирани у земљишту и уличној прашини и могу узроковати штетно дејство по здравље људи [64]. Основна предност коришћења уличне прашине као индикатора степена загађености је првенствено лака доступност. Такође, прашина се лако ре-суспендује и прилепи за људску кожу, што је чини корисним матриксом за процену ризика по здравље људу [14]. Са физичког, биолошког и социолошког аспекта, деца се сматрају најугроженијом групом становништва која је изложена прашини [65]. Изложеност органским загађујућим једињењима присутним у животној средини започиње у материци, када се са мајке трансплацентално преноси на фетус. Пренатална изложеност може довести до последица након рођења. Фетус и одојче су нарочито подложни ефектима органских загађујућих једињења због брзог раста и развоја органа, ћелијске диференцијације и незрелости метаболизма [66].



Слика 2.3 Фазе процене ризика по здравље људи

Америчка агенција за заштиту животне средине (енгл. United States Environmental Protection Agency, US EPA) [67] установила је модел за процену ризика како би окарактерисала природу и степен здравствених ризика на људе и еколошке рецепторе од загађујућих једињења и других хазарда који могу бити присутни у животној средини. Идентификација опасности (хазарда) обухвата идентификацију негативних ефеката која загађујућа једињења могу изазвати. Процена „доза-одговор“ обухвата одређивање дозе (примљена концентрација загађујућег једињења која се уноси на месту излагања) и процена очекиваних ефеката (одговор на интоксикацију) што обухвата однос унете дозе која је у зависности од изложености (експозиције) и појаве, односно озбиљности, негативних последица. Процена изложености обухвата одређивање концентрације/дозе загађујућег једињења којој су изложени људи (радници, становници, вулерабилне групе људске популације) или која је доспела у неки матрикс животне средине (вода, ваздух, земљиште). Карактеризација ризика обухвата одређивање учесталости и излагања и озбиљности негативних ефеката који могу да наступе код биљака, животиња и људи. На ово се обично надовезује и квантификација ризика – одређује се обим и вероватноћа појављивања негативних последица [68].

Процена квалитета земљишта и карактеризација потенцијалних ризика на животну средину и здравље људи представља озбиљан задатак у зависности од:

- хетерогености и сложености матрикса,
- познавања понашања загађујућих једињења у земљишту,
- недостатка токсиколошких/екотоксиколошких података и
- различитости смерница за процену ризика по здравље људи [69].

## 2.5. Мултиваријационе методе анализе

Мултиваријационе статистичке методе се користе, како би се истовремено анализирали вишедимензиона мерења добијена за сваку јединицу посматрања из скупа узорака. У области стања животне средине анализа главних компоненти (енгл. *Principal component analysis*, PCA) и анализа груписања (енгл. *Cluster analysis*, CA) су најчешће примењиване технике. PCA се углавном примењује за одређивање зависности између већег броја променљивих и/или сличности или разлике између узорака [70], док CA углавном служи за потврду добијених PCA резултата. Прегледом радова који се баве анализом загађујућих једињења у животној средини [4, 6, 39, 71] поред података о концентрацији загађујућих једињења, физичко-хемијске особине матрикса (садржај органске материје, рН, проценат глине и др.) такође фигуришу као променљиве.

Добијени подаци из мерења се представљају у облику матрице података – табела у којој се ред односи на објекат, а колона на променљиву (табела 2.5).

**Табела 2.5 Приказ улазних података**

	Променљиве				
Објекат	Променљива 1	Променљива 2	...	Променљива j	Променљива p
Објекат 1	$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1j}$	$X_{1p}$
Објекат 2	$X_{21}$	$X_{22}$	...	$X_{2j}$	$X_{2p}$
...	...	...	...	...	...
Објекат i	$X_{i1}$	$X_{i2}$	...	$X_{ij}$	...
Објекат n	$X_{n1}$	$X_{n2}$	...	$X_{nj}$	$X_{np}$

Елемент матрице (ij) представља вредност j-те променљиве на i-том узорку. У матрици ова нотација се означава са X односно са  $X_{ij}$ .

### 2.5.1. Анализа главних компоненти

Анализа главних компоненти (PCA) је техника која се примењује за смањење великог броја променљивих уз истовремено задржавање максимално могуће променљивости у подацима. PCA се користи када се више променљивих односи на једну димензију и када не пружају никакву додатну информацију која већ није

обухваћена неком другом променљивом. Почетком XX века *Karl Pearson* је први указао на значај PCA, али је шира примена методе због комплексних израчунавања уследила тек са појавом рачунара. Полазне (или оригиналне) променљиве се трансформишу у нове променљиве које нису у корелацији и које се називају главне компоненте. Мањим бројем главних компоненти, добија се повезаност међу променљивим као и сличност и разлике између узорака, што омогућава лакшу интерпретацију скупа података [73]. Најбољи резултати PCA се могу постићи када су променљиве високо позитивно или негативно повезане.

Улазни подаци за PCA чине  $p$  променљивих распоређених у колонама и  $n$  узорака распоређених у редовима и имају облик матрице  $p \times n$  (табела 2.5). За случајни вектор  $X$  дефинише се  $p \times p$  симетрична матрица која се назива коваријациона матрица од  $X$  са знаком  $\Sigma$ :

$$\text{Cov}[X] = \Sigma = [\sigma_{jk}]_{p \times p} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \cdots & \sigma_{1p} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \vdots & \sigma_{2p} \\ \cdots & \cdots & \ddots & \cdots \\ \sigma_{p1} & \sigma_{p2} & \cdots & \sigma_{pp} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

$$\text{Cov}[X] = \Sigma = [\sigma_{jk}]_{p \times p} = \begin{bmatrix} \text{Var}(X_1) & \text{Cov}(X_1, X_2) & \cdots & \text{Cov}(X_1, X_p) \\ \text{Cov}(X_1, X_2) & \text{Var}(X_2) & \cdots & \text{Cov}(X_2, X_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \text{Cov}(X_1, X_p) & \text{Cov}(X_2, X_p) & \cdots & \text{Var}(X_p) \end{bmatrix} \quad (2.2)$$

где је:

$\text{Var}(X_1)$ ,  $\text{Var}(X_2)$ ,  $\text{Var}(X_p)$  – варијанса случајне променљиве тј. мера расипања (или дисперзије) случајне променљиве. Квадрирањем одступања појединих вредности случајне променљиве од њене средње вредности ( $\mu$ ) добија се варијанса случајне променљиве. Уопштено, варијанса случајне променљиве је  $\text{Var}(X_j) = \sigma_{jj} = E(X_j - \mu_j)^2$   $j=1,2,3,\dots,p$ .

$\text{Cov}(X_1, X_2)$ ,  $\text{Cov}(X_1, X_p)$ ,  $\text{Cov}(X_2, X_p)$  – коваријанса случајне променљиве тј. мера јачине везе две случајне променљиве. За променљиве  $X_{ij}$  коваријанса случајних променљивих дефинисана је на следећи начин:  $\sigma_{jk} = E[(X_j - \mu_j)(X_k - \mu_k)] = \text{Cov}(X_j, X_k) = \sigma_{kj}$ .



Коваријанса је симетрична, јер важи:  $\text{Cov}(X_j, X_k) = \text{Cov}(X_k, X_j)$ . Коваријанса две исте променљиве једнака је варијанси:  $\text{Cov}(X_j, X_j) = \text{Var}(X_j)$ .

Исказ коваријационе матрице преко средње вредности:

$$\Sigma = \begin{bmatrix} (X_1 - \mu_1)^2 & (X_1 - \mu_1)(X_2 - \mu_2) \dots (X_1 - \mu_1)(X_p - \mu_p) \\ (X_2 - \mu_2)(X_1 - \mu_1) & (X_2 - \mu_2)^2 & \dots (X_2 - \mu_2)(X_p - \mu_p) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \dots \\ (X_p - \mu_p)(X_1 - \mu_1) & (X_p - \mu_p)(X_2 - \mu_2) \dots (X_p - \mu_p)^2 \end{bmatrix}$$

Прва главна компонента  $Y_1$  представља линеарну комбинацију оригиналних променљивих  $X_1, X_2, X_3, \dots, X_p$ :

$$Y_1 = \alpha_{11}X_1 + \alpha_{12}X_2 + \dots + \alpha_{1p}X_p = \alpha_1^T X \quad (2.2)$$

где су  $\alpha_{11}, \alpha_{12}, \alpha_{1p}$  коефицијенти линеарних комбинација – својствени вектори (тзв. *eigenvectors*) и геометријски су у дводимензионалној структури синуси и косинуси углова између нових оса тј. главних компоненти.

Очекивана вредност (средња вредност) нове случајне променљиве је:

$$\mu_Y = E(Y) = E(\alpha^T X) = \alpha^T \mu \quad (2.3)$$

Док је варијанса нове случајне променљиве:

$$\text{Var}(Y) = \text{Var}(\alpha^T X) = \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^p \alpha_i \alpha_j \sigma_{ij} = \alpha^T \Sigma \alpha \quad (2.4)$$

Дакле варијанса нове случајне променљиве зависи од коваријационе матрице  $\Sigma$ .

Како је  $\text{Var}(Y) = \alpha^T \Sigma \alpha$ , потребно је одредити вектор коефицијента:

$$\alpha_1 = \begin{bmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_{12} \\ \vdots \\ \alpha_{1p} \end{bmatrix}, \quad \alpha_1^T = [\alpha_{11} \quad \alpha_{12} \quad \dots \quad \alpha_{1p}] \quad (2.5)$$

тако да се максимизује варијанса од  $Y_1$ . Како је  $Var(Y) = \alpha' \Sigma \alpha$ , уводи се ограничење за вектор коефицијента  $\alpha_1' \alpha_1 = 1$ , односно вектор коефицијента је нормиран, или јединични и тада важи:

$$|\alpha_1| = \sqrt{\alpha_{11}^2 + \alpha_{12}^2 + \dots} = 1 \quad (2.6)$$

Стога, циљ РСА је проналажење својствених вредности и својствених вектора матрице коваријанси  $\Sigma$ . Својствене вредности матрице  $\Sigma$  налазе се решавањем (квадратне, кубне,..) једначине која се назива карактеристична једначина матрице  $\Sigma$ :

$$\det(\Sigma - \lambda I) = 0 \quad (2.7)$$

чија су решења:  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$

Циљ ове процедуре је да се максимизује варијанса, зато се за карактеристичну (сопствену) вредност бира највећа (максимална) вредност  $\lambda$ . Сопственим или карактеристичним вредностима матрице  $\Sigma$  одговарају матричне једначине:

$$\Sigma \alpha_1 = \lambda_1 \alpha_1 \quad \Sigma \alpha_2 = \lambda_2 \alpha_2, \quad (2.8)$$

чија решења дају сопствене векторе матрице  $\Sigma$ :

$$\alpha_1 = \begin{bmatrix} \alpha_{11} \\ \alpha_{12} \\ \dots \end{bmatrix}, \quad \alpha_2 = \begin{bmatrix} \alpha_{21} \\ \alpha_{22} \\ \dots \end{bmatrix} \quad (2.9)$$

Својствена вредност је највећа за прву главну компоненту и за сваку следећу њена вредност опада. Сума свих својствених вредности једнака је укупној варијанси. РСА није осетљива на проблеме нормалности, линеарности и хомогености варијансе [68]. Оригиналне променљиве за које су добијене веће вредности коефицијента корелације обично преко 0,7000 или 60% од максималне вредности коефицијента корелације добијене за ту главну компоненту значајно утичу на задржану компоненту и важне су за њену интерпретацију.

Вредности добијене за коефицијенте корелације („loadings“) и координата узорака („score“) у простору одређеном главним компонентама могу се графички представити на основу којих се добијају „loading“ и „score“ дијаграми. На тај начин се

олакшава анализа повезаности између променљивих и/или узорака. Истовремени приказ коефицијента корелације и координата узорака у координатном систему одређеном главним компонентама називају се тзв. „*biplot*“ дијаграми [73].

### 2.5.2. Анализа груписања

Анализа груписања (СА) је мултиваријациона метода која се користи за груписање скупа узорака у групе. Груписање узорака се врши тако да су узорци унутар групе међусобно слични, а између група знатно различити. Улазни подаци као и за РСА су приказани у табели 2.5. На основу ове матрице дефинише се  $n \times n$  симетрична матрица која се назива матрица блискости од  $\mathbf{X}$  са ознаком  $\mathbf{P}$ , чији елементи престављају меру блискости између  $i$ -тог и  $n$ -тог објекта [72].

$$P = \begin{bmatrix} 0 & d_{12}^2 & \dots & d_{1i}^2 & d_{1n}^2 \\ & 0 & \dots & d_{2i}^2 & d_{2n}^2 \\ & & 0 & \vdots & \vdots \\ & & & 0 & d_{in}^2 \\ & & & & 0 \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Где је:

$d_{in}^2$  – квадрат Еуклидског растојања, мера одстојања између  $i$  и  $n$  објекта.

$$d_{in}^2 = (x_i - x_n)(x_i - x_n) = \sum_{j=1}^p (x_{ij} - x_{nj})^2 = (x_{i1} - x_{n1})^2 + (x_{i2} - x_{n2})^2 + \dots + (x_{ij} - x_{nj})^2 + (x_{ip} - x_{np})^2 \quad (2.11)$$

На основу добијене матрице блискости, узоци се групишу у групе. Две најближе групе се удружују у нову групу. Поново се израчуна матрица одстојања одређивањем одстојања осталих група и новоформиране групе. Претходна два корака се понављају ( $n-1$ ) све док се не формира једна група чиме се завршава овај итеративан поступак. Овај поступак се назива хијерархијски поступак [71]. Хијерархијски методи груписања су:

- једноструко повезивање или метода најближих суседа – најмања удаљеност између пара објекта који припадају двома групама;

- потпуно повезивање или метода најудаљенијег суседа – највећа удаљеност између свих могућих парова објеката у две групе;
- просечно повезивање - просечна удаљеност између свих могућих парова објеката у две групе;
- метода центроида - сваку групу представља центроид, а удаљеност између група је еуклидско растојање или квадрат еуклидског растојања између њихових центроида и
- *Wardova* метода - метода минималне суме квадрата у односу на остале методе не рачуна удаљеност између група, него повећава хомогеност унутар групе.

Резултат хијерахијског поступка груписања назива се дендограм [72].

## 2.6. Просторна расподела загађујућих једињења

Географски информациони систем (енгл. Geographic information system, GIS) је компјутерски софтвер за обраду просторне расподеле једињења од интереса и илустративни приказ. Графички део GIS-а омогућује унос, обраду и приказ података уз могућност илустративног приказа једињења од интереса и просторне анализе помоћу карти [74]. Подаци о концентрацији загађујућих једињења у животној средини углавном се односе на узорке узете из једне тачке у насумично изабраном тренутку [75]. Приликом прикупљања узорака из животне средине координате  $x, y$  карактеристичних тачака могу се одредити помоћу глобалног позиционог система (GPS-а) [74]. Просторно распоређени подаци приказују се у форми карти као скуп тематских слојева. Слојеви се у зависности од циља анализе и садржаја могу приказати или не [76].

Веза између концентрација загађујућих једињења и других просторних података, као што су густина саобраћаја, локације индустријских објеката, извора емисије и/или топографско стање, који могу да утичу на расподелу загађујућих једињења може се оценити преклапањем карти које носе ту информацију [77].

Међутим, загађујућа једињења се крећу у природи што доводи до промене њихове концентрације на испитиваним локацијама при различитим временским условима. Стога, неопходно је дефинисати и време узорковања (нпр. годишње доба, година узорковања и друго). Бележење промена на овим картама је значајно јер

упоређујући тренутно стање са претходним, могу се доносити потребне и што је најважније правремене одлуке у контексту степена загађења и процене ризика по здравље људи [78]. Информације о степену загађења животне средине и процени ризика по здравље људи се различито тумаче и користе код читалаца у зависности од њиховог претходног искуства, стручности и потреба, стога пренос информација језиком карти омогућава појединцу да доноси одлуке везане за његово здравље што GIS сврстава у напредни систем за подршку одлучивања [74]. GIS омогућава сагледавање утицаја одговарајућих фактора испитиваног феномена (нпр. утицај антропогених активности).

Брз развој GIS-а олакшава његову употребу, али је важно нагласити да је познавање теоријских основа један од предуслова за његову примену.

### 2.6.1. Методе просторне интерполације

За израду просторне расподеле загађујућих једињења користе се различите методе интерполације. Процена, односно интерполација представља вредности променљиве на локацијама на којима нису извршена мерења. Приликом просторне интерполације важно је нагласити да интерполирана вредност је могућа, а не стварна вредност. Интерполација је једна од кључних компоненти обраде и анализе података у GIS-у. Општа формула већине просторних интерполација је:

$$Z_k = \sum_{i=1}^n \lambda_i Z_i \quad (2.12)$$

где су:

$\lambda_i$  – тежински коефицијент  $i$ -тог податка тј. јачина повезаности;

$Z_k$  – процењена вредност у тачки  $k$ ;

$Z_i$  – измерена вредност у тачки  $i$ ;

$n$  – број суседа (број околних тачака у којима су познате вредности променљивих и које се користе за интерполацију).

Методе просторне интерполације се могу класификовати на:

- негеостатистичке методе (метода најближег суседа, метода инверзних растојања и др.),

- геостатистичке методе (обични кригинг, универзални кригинг, индикаторски и др.) и
- комбиноване методе.

Li и Neар су детаљно описали методе интерполације [75]. У студијама које се баве испитивањем квалитета земљишта метода инверзних растојања (енгл. The inverse distance weighting, IDW) је најчешће коришћена првенствено због брзине извођења, једноставне употребе и интерпретације, стога IDW метода ће у даљем тексту бити детаљније објашњења. У студијама које се баве испитивањем загађујућих једињења, IDW се углавном користи за представљање резултата мониторинга у просторном (картографском) облику у реалном времену (табела 2.6).

**Табела 2.6.** Преглед студија које су користиле методу инверзних растојања за просторну анализу резултата о концентрацији загађујућих једињења у земљишту и уличној прабини

Град/Држава	Површина (km <sup>2</sup> )	Број локација	Органска једињења	Циљ студије			Статистичка метода	GIS приступ	Референца
				А	Б	Ц			
Бурса, Турска	1036	43	83 РСВ	+	-	+	РСА	IDW	[44]
Кампанија, Италија	2400	41	8 ОСР	+	-	+	РСА	IDW	[79]
Нови Сад, Србија	129	15	7 тешких елемента As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni и Pb	+	-	+	РСА, СА	IDW	[80]
Чешка	78 870	471	7 РСВ, 11 ОСР	+	+	+	-	IDW	[81]
Фуђен, Кина	135	135	10 DDT	+	-	+	РСА	IDW	[82]
Сикиан, Хунан покрајина, Кина	1342	166	5 тешких елемента As, Hg, Cu, Pb и Zn	+	+	+	-	IDW	[83]

А – просторна и/или временска расподела

Б – процена позадинских концентрација

Ц – одређивање антропогеног или природног извора.

### 2.6.2. Метода инверзних растојања (IDW)

Подаци из животне средине имају просторну структуру и често две тачке на мањој удаљености су сличније него оне које се налазе на већој удаљености. Сходно томе корелације међу тачкама су пропорционалне инверзној удаљености између њих. Метода инверзних растојања (енгл. The inverse distance weighting, IDW) је негеостатистичка метода интерполације која процењује вредности променљиве на локацијама где нису извршена мерења. Заснива се на претпоставци да на вредност променљиве која се процењује највише утичу најближе измерене вредности. Интерполирана вредност представља линеарну комбинацију вредности на познатим локацијама, обрнутом функцијом растојања. Утицај вредности променљиве опада са повећањем удаљености од тачке у којој се изводи интерполација.

Променљива  $Z$ , нпр. садржај РСВ-а у земљишту је континуирано просторно распоређена и измерена на локацијама  $x_1, x_2, \dots, x_n$  са вредностима  $Z(x_1), Z(x_2), \dots, Z(x_n)$ . Променљива  $Z$  назива се регионална променљива јер је њена вредност распоређена у простору. Вредности променљиве процењене методом инверзне удаљености на основу  $n$  познатих вредности променљиве рачуна се према једначини (2.13):

$$Z(x) = \frac{\sum_{i=1}^n w_i Z_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \quad (2.13)$$

$$w_i = d_i^{-p} \quad (2.14)$$

Где је:

$Z(x)$  – интерполирана вредност у тачки  $x$ ;

$Z_i$  – измерена вредност у тачки  $i$ ;

$n$  – број суседа (број околних тачака у којима су познате вредности променљивих и које се користе за интерполацију);

$d_i$  – растојање између две тачке  $x_0$  и  $x_i$ ;

$w_i$  – тежински коефицијент  $i$ -тог податка и

$p$  – експонент удаљености.



Метода инверзних растојања додељује одговарајуће тежинске коефицијенте узоркованим тачкама. Тежински коефицијент се смањује са повећањем експонента удаљености ( $p$ ). Експонент удаљености (енгл. Power parameter,  $p$ ) је основни показатељ који утиче на зависност тежине од удаљености тј. на значајност познатих тачака на интерполисане вредности на основу њихове удаљености од тачке у којој се процењује вредност. То је позитиван, реалан број. Избор експонента удаљености и број суседа је произвољан. Најчешће се користи параметар 2 јер је у том случају рачун најједноставнији и резултујућа метода се често зове обрнути квадрат растојања. Што је вредност параметра нижа, већи утицај ће имати тачке које су удаљеније и обрнуто тј. што је вредност параметра виша, већи утицај ће имати најближе тачке. Како показатељ расте, интерполисане вредности почињу да се приближавају вредности најближег узорка.

Метода инверзних растојања се често користи као алтернативна геостатистичким методама. Ова метода сматра се успешно примењивом ако је број локација на којима је позната вредност променљиве мања од 15, при чему локације нису груписане [84].

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНИ ДЕО

#### 3.1. Узорковање

На подручју града Новог Сада је извршено узорковање земљишта и уличне прашине током стабилних временских услова у јулу 2014. и марту 2015. године и то са локација где се окупљају најмлађи (школе, паркови) и посебно осетљиве групе становништва (као што су прилази болници). Са сваке локације су узети композитни узорци земљишта и уличне прашине са два места; један узорак ближе путу, а други удаљен од пута (нпр. у школском дворишту) како би се испитала просторна расподела, као и утицај саобраћаја. Такође, ради испитивања сезонске расподеле 60 композитних узорака земљишта и 60 композитних узорака уличне прашине (30 узорака сваке сезоне) су узети са 15 локација на територији града Новог Сада, у току зимске и летње сезоне. Одабране су следеће локације: Основна школа „Ђорђе Натошевић“ (1), Дунавски парк (2), Футошки парк (3), Универзитет у Новом Саду (4), Обала Дунава „Камењар“ (5), Булевар Европе (6), Српска православна црква на Новом Насељу (7), Лимански парк (8), Полицијска академија у Каменици (9), Шtrand (10), Индустрија зона Темпо (11), Железничка станица (12), Средња техничка школа „Павле Савић (13), Основна школа „Душан Радовић“ на Клиси (14) и Индустријска зона север (15). Географски положај локација је приказан на слици 3.1 док је детаљан опис локација дат у табели 3.1. Одабране локације подељене су према намени у четири групе: школска дворишта (1, 9, 13, 14), индустријска (11, 15), рекреативна (2, 3, 4, 5, 8, 10) и стамбена зона (6, 7, 12) града Новог Сада. Узорци земљишта и уличне прашине су обележени бројевима који представљају одређену локацију (од 1 до 15). У зависности да ли су узорци узети у близини пута или даље од њега, поред броја локације су означени и са "a" (у близини пута) и "b" (даље од пута). Додатно, у зависности од годишњег доба узорковања поред наведених ознака стоји "w" (узорковано током зиме) или "s" (узорковано током лета). Површински узорци земљишта (0-10 cm дубине) су узети са претходно очишћеном металном кашиком у чисте стаклене посуде. Из свих покупљених узорака уклоњене су примесе као што су каменчићи, делови вегетације и/или животињице. Са сваке локације, површине од око 50×50 m и у случају паркова површине 100×100 m узето је по пет мањих узорака од (~200 g) и припремљени су композитни узорци у количини од 1 kg.



припремљени одмеравањем узорка и дестиловане воде у односу 1:2,5. рН вредност воденог слоја изнад исталожених честица је измерена урањањем стаклене електроде рН-метра у водени слој без нарушавања (тј. додиривања) доњег воденог слоја земљишта или уличне прашине [85]. Садржај органске материје је одређен као разлика губитка масе узорка пре и после 2 h жарења узорка на температури од 550 °С у пећи за жарење [85]. Садржај песка, праха и глине у узорцима земљишта и уличне прашине је одређен пипет методом која је базирана на различитој брзини падања честица земљишта/прашине (10 g) у течности (25 ml 0,1 M раствором Na - пирофосфата) [85].

*Табела 3.1* *Опис локација и узорка прикупљених широм града Новог Сада (Типови узорка су одређени произвољно на основу општег описа дате локације за узорковање)*

Број локације	Опис локације	Ознак мерног места	Опис узорка	Врста узорка
1	Основна школа „Ђорђе Натошевић“ се налази у стамбеном делу града са вишеспратним зградама, у близини разореног старог индустријског комплекса са зградама са почетка и средине XX века. Ову локацију карактерише ниска фреквенција саобраћаја и неколико паркинг места.	1a	Поред школе, дуж пута са две саобраћајне траке	„школе“
		1b	Узорак узет са зелене површине у школском дворишту	
2	Централни градски парк „Дунавски“ је зелена површина у ужем центру града Новог Сада, у близини дома здравља. Ова локација окружена је путевима са различитом фреквенцијом саобраћаја (од веома ниских до веома високих).	2a	Уз булевар са високом фреквенцијом саобраћаја, испред парка	„рекреативна зона“
		2b	У зеленој зони парка	
3	Градски парк "Футошки" је зелена површина са рекреативном зоном, и у	3a	Дуж прометног вишелинијског пута	„рекреативна зона“

	близини је јавни отворени базен, као и клинички комплекс (Институт за здравље деце и омладине Војводине, Клинички центар Војводине, Стоматолошка клиника Војводине). Ову локацију карактерише интензиван саобраћај и велики број паркинг места.	3b	У зеленој зони парка	
4	Локација је зелена површина између Централне Зграде Ректората Универзитета у Новом Саду и шеталишта дуж Дунава; веома ниском фреквенцијом саобраћаја и великим бројем паркинг места.	4a	Дуж пута са две саобраћајне траке са ниском фреквенцијом саобраћаја	„рекреативна зона“
		4b	У зеленој површини парка	
5	Викенд насеље „Камењар“ које се налази на обали Дунава, узводно од урбане зоне града. Локацију карактерише неасфалтирани путеви и зелене површине.	5a	Дуж неасфалтираног пута	„рекреативна зона“
		5b	Травњак	
6	Булевар "Европа" са четири саобраћајне траке и високом фреквенцијом саобраћаја у близини стамбене зоне са новоизграђеним вишеспратним зградама.	6a	Дуж булевара са више саобраћајних трака	„стамбена зона“
		6b	Травњак поред стамбене вишеспратне зграде	
7	Травната површина око Српске православне цркве у стамбеном делу града "Ново насеље" са вишеспратницама, у близини раскрснице путева са интензивним саобраћајем у две траке.	7a	Дуж пута са више саобраћајних трака	„стамбена зона“
		7b	Травњака око цркве, удаљен од путева са више саобраћајних трака и раскрснице	
8	Градски парк "Лиман" је зелена површина, окружена путевима са различитом фреквенцијом саобраћаја. У оквиру парка се налази дечије игралиште.	8a	Дуж булевара са више саобраћајних трака високе фреквенције саобраћаја	„рекреативна зона“

		8b	Поред дечијег игралишта у зеленој површини парка	
9	Средња школа "Полицијска академија" у предграђу Каменице, стамбена зона са једносратним кућама, у близини пута са две саобраћајне траке и високом фреквенцијом саобраћаја.	9a	Дуж пута са две траке високе фреквенције саобраћаја	„школска дворишта“
		9b	Травњак око школе у близини паркинга	
10	Градска плажа „Шtrand“ налази се на Дунаву у близини моста Слободе. У оквиру градске плаже налази се и веслачки клуб, зелена површина са дечијим игралиштем. Локација је удаљена од саобраћаја, али са великим бројем паркинг места.	10a	Између паркинга и шеталишта дуж Дунава	„рекреативна зона“
		10b	Између шеталишта и обале Дунава, у дворишту веслачког клуба	
11	Индустријска зона „Темпо“ која се користи за привредне делатности. Карактеришу је складишта и млинска индустрија; у близини је пут са средњом фреквенцијом саобраћаја.	11a	Дуж пута са две саобраћајне траке	„индустријска зона“
		11b	Зелена површина у дворишту складишта	
12	Централна аутобуска станица, поред главне железничке станице, окружена са вишесратним стамбеним и пословним објектима у непосредној близини велике раскрснице путева са више саобраћајних трака.	12a	Дуж пута са више саобраћајних трака и раскрснице	„стамбена зона“
		12b	У зеленој зони у близини зграде станице и пруге	
13	Средња школа "Павле Савић" је смештена у стамбеном насељу Салајка са једносратним кућама, у близини пута са две саобраћајне траке са високом фреквенцијом саобраћаја.	13a	Дуж пута са двесаобраћајне траке	„школска дворишта“
		13b	У школском дворишту	
14	Основна школа "Душан Радовић" је смештена у стамбеном насељу Клиса са једносратним кућама, у близини болнице и вртића и пута са две саобраћајне траке	14a	Дуж пута са две саобраћајне траке	„школска дворишта“
		14b	У школском дворишту	

	са високом фреквенцијом саобраћаја.			
15	Индустијска зона „Север“ је смештена у стамбеном насељу Клиса која се користи за привредне делатности (складиште, фабрика сточне хране); карактерише је ниска фреквенција саобраћаја.	15a	Дуж пута са две саобраћајне траке	„индустијска зона“
		15b	У дворишту фабрике за производњу сточне хране	

### 3.2. Хемикалије

У табели 3.2 приказане су хемикалије коришћене за припрему и анализу узорака. Растварачи *n*-хексан и метилен-хлорид произвођача коришћени за анализу су били високог степена чистоће (за анализу резидуа). Силика гел, алуминијум-оксид и дијатомејска земља су активирани у пећи на 350°C 4 h и остављени у ексикатору до момента употребе. Пре почетка анализе РСВ-а и ОСП-а у испитиваним узорцима, коришћено посуђе је опрано са детергентом, а потом испрано дестилованом и ултра чистом водом (степен чистоће I, електричне отпорности 18,2 MΩ/cm, Simplicity, Millipore, Француска) која је добијена системом за пречишћавање Mili-Q (Millipore, Molsheim, Француска). За крајње испирање посуђа коришћен је метанол (J. T. Baker . Девентер, Холандија).

Табела 3.2 Хемикалије коришћене за анализу

Редни број	Хемикалија	Улога	Произвођач
1	Смеса 6 индикаторских РСВ конгенера (28, 52, 101, 138, 153 и 180)	Стандардни раствор	AccuStandard (NewHaven, CT, USA)
2	Смеса 18 ОСП-а (енгл. Organochlorine Pesticide Mix 2) ( <i>a</i> -, <i>b</i> -, <i>γ</i> -, <i>δ</i> -НСН, <i>p,p'</i> -DDT, <i>p,p'</i> -DDE, <i>p,p'</i> -DDD, алдрин, диелдрин, ендрин, ендрин-алдеhid, ендрин-кетон, ендосулфан I и II, ендосулфан-сулфат, хептахлор, хептахлор-епоксид и метоксихлор)	Стандардни раствор	Dr. Ehrenstorfer, Germany
3	2,20,3,30,4,40,5,50,6,60-декахлоробифенил (PCB 209)	Сурогат стандарди	Sigma Aldrich
4	2,4,5,6-Тетрахлоро- <i>m</i> -ксилен (ТН <i>m</i> X)	Сурогат	Sigma Aldrich

		стандарди	
5	<i>n</i> -хексан	растварач	Fisher Chemical, UK
6	Метилен-хлорид	растварач	Fluka, Sigma-Aldrich
7	Силика гел	материјал	CarloErba
8	Алуминијум-оксид	материјал	Sigma-Aldrich
9	Дијатомејска земља	материјал	Thermo Scientific

### 3.3. Метода припреме узорака

Припрема узорака земљишта и уличне прашине у којима су анализирани РСВ и ОСП, одрађена је системом убрзане екстракције под високим притиском и температуром (ASE). Релевантни литературни подаци указују да савремене методе за одређивање органохлорних једињења из узорака земљишта и уличне прашине (табела 2.4) за издвајање РСВ-а и ОСП-а се најчешће базирају на убрзаној екстракцији под високим притиском и температуром (ASE) која је успешно заменила до сада широко примењивану, традиционалну Соклет екстракцију. Овом техником припреме узорка постиже се бољи контакт између честица узорка и самог растварача, који се користи за екстракцију, и тиме се смањују потребне количине растварача, али и време трајања екстракције. Традиционалне екстракционе технике за анализу РСВ-а и ОСП-а имају више недостатака, као што су дуг период припреме, употреба велике количине растварача и посебни услови припреме што је у супротностима са принципима тзв. "зелене" хемије. Бројна истраживања су показала да фаза припреме узорака представља веома битан корак у аналитичком процесу јер у њему може доћи до додатне "контаминације" узорка тј. додатног "ненамерног" уношења загађујућих једињења у анализирани узорак.

Стога, у оквиру ове дисертације је развијена ASE метода убрзане, једноступене екстракције и пречишћавања екстракта узорака земљишта и уличне прашине у циљу превазилажења недостатака традиционалних техника екстракције, као што су Соклет екстракција, ултразвучна екстракција и др. Метода припреме узорка развијена у оквиру ове докторске дисертације нуди неколико предности у односу на постојеће. Наиме, када се упореди са до сада коришћеним методама припреме узорака за анализу РСВ-а и



ОСР-а у земљишту или прабини (Соклет екстракција, чврсто-течна екстракција) укупно време екстракције је вишеструко смањено као и количина употребљених растварача. Додатно, безбедност у раду је осигурана јер се поступак екстракције изводи у херметички затвореном систему. Екстракција узорака се врши у екстракционим ћелијама са могућности аутоматизоване екстракције преко 20 узорака у оквиру једне секвенце. Додатно, развијена метода истовремене екстракције и пречишћавања РСВ-а и ОСР-а (као и могућност екстракције РАН-ова) [11] представља јединствену методу која није публикована до сада. Развијена метода је проверена кроз унутрашњу "in-house" проверу квалитета и поузданости.

Припрема узорака је извршена на следећи начин: Узорак земљишта/уличне прашине (око 5 g) је одмерен у чашу и диспергован са 1 g дијатомејске земље. Узорак је квантитативно пренет у ћелију запремине од 33 ml ASE екстрактора (слика 3.2) изнад слојева силика гела (2 g) и алуминијум оксида (3 g), који су раздвојени са целулозним филтерима  $\varnothing=30$  mm (Cellulose\_Dionex) и то са стране излаза растварача из екстракционе ћелије. Ћелија за екстракцију је након тога затворена и постављена на ASE апарат ради екстракције једињења од интереса. Екстракција анализираних једињења из узорака земљишта односно уличне прашине је извршена према следећим параметрима подешеним на ASE апарату: притисак 1500 psi (10342 kPa), ћелија са узорком се загрева до температуре 100 °C и пре самог почетка екстракције ћелија је темперирана у трајању од 5 min (енгл. "heat-up time") како би се целокупан садржај из ћелије загрејао на подешену температуру. Време трајања екстракције је било 5 min (енгл. "static time") у два циклуса. Након завршене екстракције растварач је изведен из ћелије у прихватну боцу, а садржај из ћелије је додатно испран свежим растварачем у количини од 120% од запремине ћелије (енгл. "rinse volume"). како би се из ћелије потиснуо заостали растварач, извршено је продувавање азотом (енгл. "purge") у трајању од 80 s. Као растварачи за екстракцију РСВ-а и ОСР-а из узорака земљишта и уличне прашине након поступка оптимизације који се састојао од тестирања неколико растварача у различитим односима, одабрани су *n*-хексан и метилен хлорид у запреминском односу 1:2. Након ASE екстракције добијени екстракт са РСВ-а и ОСР-а се налазио у одређеној запремини растварача који је уклоњен упаравањем тј. извршено је додатно концентрисање. Запремина раствора након екстракције је смањена помоћу ротационог вакуум упаривача (Heidolph, Немачка) (слика 3.3) до запремине од око 1 ml. Затим је помоћу Пастерове пипете извршено квантитативно преношење садржаја из

балона (са додатним испирањем балона 2 пута са по 2 ml хексана) у виал за аутосемплер за GC- $\mu$ ECD и GC-MS анализу. Након квантитативног преношења урађена је реконструкција упареног екстракта у толену на запремину од приближно 1 ml. Сваки композитни узорак је припремљен и анализиран у дупликату.



*Слика 3.2 Аутоматски екстрактор ASE350, Dionex, Thermo Scientific, у Лабораторији за хемијске контаминенте и одрживи развој Технолошког факултета Нови Сад*



*Слика 3.3 Екстракти уличне прашине добијени „in cell“ пречишћавањем са 3 g алуминијум оксида и 2 g силика гела у ћелији аутоматског екстрактора ASE 350*

### **3.4. Инструментална анализа**

За идентификацију и квантификацију шест индикаторских РСВ-а и 18 ОСР-а на гасном хроматографу са микро електрон апсорбујућим детектором (GC- $\mu$ ECD) (Agilent

7890A, US) (слика 3.4) коришћена је модификована Хи и сар. [86] метода. За разлику од Хи и сар. [86] методе која је коришћена за анализу присуства  $\alpha$ -ВНС, хексахлоробензен,  $\beta$ -ВНС,  $\epsilon$ -ВНС,  $\delta$ -ВНС, хептахлор, алдрин, хептахлор епоксид, диелдрин,  $p,p'$ -DDE, ендрин,  $p, p'$ -DDD + о,  $p'$ -DDT,  $p, p'$ -DDT и мирекса радни услови GC- $\mu$ ECD су модификовани у односу на проток гаса носача и почетну температуру колоне и коришћени за идентификацију и квантификацију 6 индикаторских РСВ-а (28, 52, 101, 138, 153 и 180) и 18 ОСП-а ( $a$ -,  $b$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -НСН,  $p,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD, алдрин, диелдрин, ендрин, ендрин-алдехид, ендрин-кетон, ендосулфан I и II, ендосулфан-сулфат, хептахлор, хептахлор-епоксид и метоксихлор).



*Слика 3.4 Гасни хроматограф са микро електрон апсорбујућим детектором Agilent 7890A у Лабораторији за хемијске контаминенте и одрживи развој Технолошког факултета Нови Сад*

За идентификацију и квантификацију радни услови GC- $\mu$ ECD су приказани у табели 3.3

Табела 3.3 Радни услови GC-  $\mu$ ECD

Колона	HP-5MS 30m×0,25×0,25		
Гас носач	He	1 ml/min	
Температура инјектора	230°C		
Температура детектора	300°C		
Режим инјектовања	„splitless“		
Запремина инјектовања	1 $\mu$ l		
Температура колоне	Температурна рампа (°C/min)	Температура (°C)	Време задржавања (min)
	-	60	1
	10	120	2
	8	180	4
	8	225	2
	15	280	5

Потврда добијених резултата на GC- $\mu$ ECD је урађена применом гасног хроматографа (Agilent 6890B, US) са масеним детектором (GC-MS) (Agilent 5977A, US) (слика 3.5) коришћењем SIM<sup>1</sup> мода (selected ion monitoring mode). У табели 3.4 су приказана ретенциона времена, јон прекурсор, јон коришћен за квантификацију (Q<sub>1</sub>) и јони за идентификацију (Q<sub>2</sub> и Q<sub>3</sub>) једињења од интереса. За идентификацију и квантификацију анализата од интереса на GC-MS коришћена је метода за анализу 926 пестицида и ендокриних загађујућих једињења, развијена од стране компаније Agilent [87]. Радни услови на GC-MS приказани су у табели 3.5.

<sup>1</sup> SIM мод - мод за праћење појединачног јона, квадрупол омогућава пролаз само јону са дефинисаном вредношћу m/z.



Слика 3.5 Гасни хроматограф са масеним детектором Agilent 7890B/5977MSD у Лабораторији за хемијске контаминенте и одрживи развој Технолошког факултета Нови Сад

Табела 3.4 Параметри за GC/MS за PCB-е и OCP-е

Једињење	Ретенционо време	Таргет јон	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>
PCB 28	16,221	256,00	258,00	186,00	260,00
PCB 52	17,986	291,90	290,00	220,00	293,00
PCB 101	22,462	325,90	327,90	323,90	254,00
PCB 153	25,541	359,90	361,90	289,90	357,90
PCB 138	26,321	359,90	361,90	289,90	357,90
PCB 180	27,985	393,90	395,90	323,90	397,80
α-НСН	12,139	180,90	218,90	182,90	216,90
β-НСН	13,302	182,90	180,90	218,90	216,90
γ НСН	13,469	180,90	218,90	182,90	216,90
δ-НСН	14,588	180,90	218,90	182,90	216,90
Хептахлор	16,673	271,80	100,00	273,80	269,80
Алдрин	18,327	262,80	66,10	264,80	260,90

Хепхтахлор-епоксид	20,659	352,80	354,80	350,80	356,80
Ендосулфан I	22,263	240,80	194,90	338,90	336,80
Диелдрин	23,411	79,10	262,80	276,90	236,80
p,p'-DDE	23,584	246,00	317,90	315,90	248,00
Ендрин	24,203	262,80	264,80	244,90	316,90
Ендосулфан II	24,563	194,90	236,80	206,90	240,90
p,p'-DDD	25,037	235,00	237,00	165,00	236,00
Ендрин-алдехид	25,192	67,00	344,90	249,80	346,90
Ендосулфан-сулфат	25,906	271,80	273,80	228,90	236,80
p,p'-DDT	26,118	235,00	237,00	165,00	236,00
Ендрин-кетон	27,098	316,90	67,00	314,90	318,90
Метоксихлор	27,628	227,10	228,10	152,00	113,60

Табела 3.5 Радни услови GC-MS

Колона	HP-5 30m×0,25×0,25		
Гас носач	He	2 ml/min	
Температура инјектора	250°C		
Температура јонског извора	230°C		
Температура квадрипола	150°C		
Температура трансфер линије	280°C		
Режим инјектовања	„splitless“		
Запремина инјектовања	3µl		
Температура колоне	Температурна рампа (°C/min)	Температура (°C)	Време задржавања (min)
	-	70	2
	25	150	0
	3	200	0
	10	300	10

Квантитативна анализа је извршена методом спољашњег стандарда, тј. коришћењем основног стандардног раствора РСВ смесе шест индикаторских конгенера РСВ 28, 52, 101, 138, 153, 180 концентрације 20 µg/ml и 18 органохлорних једињења ((а-, b-, γ-, δ-НСН, p,p`-DDT, p,p`- DDE, p,p`-DDD, алдрин, диелдрин, ендрин, ендрин-алдехид, ендрин-кетон, ендосулфан I и II, ендосулфан-сулфат, хептахлор, хептахлор-епоксид и метоксихлор) концентрације 2000 ng/µl сваке појединачне компоненте. Калибрационе криве конструисане су на основу седам раствора стандарда припремљених разблаживањем основних стандардних раствора једињења од интереса у радном опсегу од 0,3 до 30 ng/g на GC-µECD и од 0,5 до 30 ng/g на GC-MS.

### 3.5. Валидација методе за анализу РСВ-а и ОСР-а

У циљу провере тачности и прецизности примењене аналитичке методе неопходно је обезбедити доказе који пружају висок степен сигурности да је процедура погодна за сврху за коју се користи и да континуирано води до очекиваних резултата. Провера поузданости примењене методе извршена је одређивањем следећих параметара:

- граница детекције (LOD),
- граница квантификације (LOQ),
- ефикасности примењене методе - recoveries (%) и
- поновљивости, изражене као релативне стандардне девијације (RSD, %).

Вредности границе детекције и квантификације за РСВ-е и ОСР-е одређене су помоћу опције у софтверу који се користи за обраду података након анализе на GC-µECD и GC-MS инструменту. Софтверски је одређен однос сигнала испитиваних једињења као S/N однос. Сигнал који даје испитивани аналит и шум је одређен у делу базне линије на хроматограму непосредно испред пика посматраног једињења помоћу најнижег стандарда (0,5 ng/g), при чему за дато једињење приликом одређивања границе детекције однос S/N треба да је  $\geq 3$ , односно  $\geq 10$  за одређивање границе квантификације. На основу добијеног извештаја са вредностима односа сигнала и шума за сваки од испитиваних једињења, прерачунате су концентрације које одговарају S/N=3 за границу детекције односно S/N=10 за границу квантификације.

Како су концентрације које дају прихватљиве вредности односа S/N у јединицама ng/ml, прерачунате су у ng/g, узимајући у обзир одмерену масу узорка (5 g) и гравиметријску запремину крајњег екстракта, ради лакшег поређења са подацима доступним у стручној и научној литератури о присутности анализираних једињења у анализираним узорцима земљишта и прашине.

Ефикасност примењене методе („recovery”) је урађена у циљу провере ефикасности поступка издвајања анализираних једињења тј. због могућности губитка једињења од интереса током припреме узорка. „Recovery” вредности анализираних једињења су одређене применом унутрашње „in house“ методе засноване на обогаћеним узорцима („спајкованим“) тј. додавању познате запремине стандардног раствора испитиваног једињења у узорак пре екстракције. Обогаћен узорак (n=4) је припремљен додавањем одређене запремине стандардног раствора концентрације од 2 ng/g у узорак земљишта/уличне прашине у коме су претходно одређене најниже концентрације анализираних једињења. Уколико је у неком од анализираних узорака утврђено присуство анализираних једињења у коначном прорачуну ефикасности методе од очитане вредности "спајкованог" узорка је одузета концентрација једињења која је присутна у узорку пре обогаћивања. Након тога ефикасност методе је добијена као однос очитане вредности на основу калибрационе криве прерачунате у ng/g и "спајковане" концентрације (у ng/g) помножене са 100%.

Поновљивост примењене методе изражена је као релативна стандардна девијација (RSD). RSD је за сва анализирана једињења је израчуната као количник стандардне девијације (SD) очитане вредности за 4 “спајкована” узорка и средње вредности ( $\bar{X}$ ) добијених “recovery” вредности за појединачне спајковане узорке.

Интра-дневна прецизност у току дана је израчуната као релативна стандардна девијација 10 понављања за сваки ниво коришћених контролних стандарда (10, 30, 100 ng/ml), док је међудневна прецизност одређена као релативна стандардна девијација инструменталних одговора анализирањем концентрације стандардног раствора од 10 ng/ml у три узастопна дана.

Анализирана је и слепа проба у циљу провере присуства нечистоћа у посуђу, хемикалијама и опреми.



### 3.6. Просторна анализа

У циљу процене загађења и контроле ризика извршено је мапирање просторне расподеле РСВ-а и ОСП-а. У ту сврху коришћена је метода инверзних растојања. На IDW картама графички су приказане суме концентрација одређених РСВ-а и ОСП-а помоћу програма ArcGIS 10.1. Укупна концентрација РСВ-а и ОСП-а одређена на локацијама је коришћена за процену степена оптерећења анализираних узорака.

### 3.7. Мултиваријационе методе анализе

Анализа главних компоненти (РСА) је коришћена за испитивање зависности између концентрација анализираних једињења и физичко-хемијских особина испитиваних узорака земљишта и уличне прашине. При статистичкој обради података тј. РСА анализи резултата једињења од интереса који су били испод границе детекције или квантификације замењени су са половином границе детекције (LOD/2) [1]. Анализа резултата урађена је након логаритамске трансформације у циљу корекције асиметричности података које су карактеристичне за загађујућа једињења у животној средини. Да би примена РСА била прихватљива применом SPSS-а два теста морају бити задовољена.

Бартлетов тест сферичности треба да је значајан ( $p < 0,05$ ), док Кајзер-Мајер-Олкину (КМО) показатељ поприма вредност између 0 и 1, па се 0,6 препоручује као најнижа вредност прихватљива за РСА анализу [88]. Број главних компоненти (енгл. principal components, PCs) се издваја на основу Кајзеровог правила при чему се задржавају компоненте чија је варијанса већа од просечне. Са обзиром да је анализа заснована на корелационој матрици и просечна варијанса једнака јединици, задржавају се оне компоненте чија је варијанса (карактеристичан корен- eigenvalue) већа од јединице. Varimax ортогонална ротација се користи у студијама које се баве анализом загађујућих једињења како би се добиле што више могуће вредности коефицијента корелације ближе јединици или нули и постигла значајнија решења.

Веза између нових и оригиналних променљивих су коефицијенти корелације („loadings“). У циљу интерпретације значајности главних компоненти у погледу оригиналних променљивих, само коефицијенти чије су апсолутне вредности веће од 60% од максималне вредности коефицијента у свакој РС се разматрају [1].

Анализа груписања је коришћена за груписање променљивих. Применом хијерхијске анализе груписања, Вардовом методом заснованом на квадрату Еуклидовог растојања као мерама блискости извршено је груписање. Са обзиром да на статистичке методе утиче расподела и присуство екстремних вредности извршена је log-трансформација [9]. Анализа груписања се сматра алтернативном PCA.

PCA и CA су спроведене у SPSS 20.0 (SPSS, USA) бесплатна верзија.

### 3.8. Процена ризика по здравље људи

Унос честица земљишта и прашине представља могући пут излагања људи загађујућим једињењима из животне средине [67]. Нарочито деца могу унети већу количину земљишта и прашине у организам кроз контакт руку са устима током игре на земљи или једући храну која им је испала. Одрасли такође могу унети честице земљишта или прашине које су слепљене за храну, цигарете или руке. Због тога, унос загађујућих једињења, кроз случајни унос честица земљишта и прашине се мора узети у обзир при разматрању изложености становништва нарочито у градским срединама ради процене ризика по здравље.

На основу одређених концентрација PCB-а и DDT-а у земљишту и уличној прашини, према методологији Америчке агенције за заштиту животне средине [67], по први пут процењен је укупни канцерогени ризик (енгл. The total lifetime carcinogenic risks, TLCR) и укупни не-канцерогени ризик изражен преко коефицијента опасности (TnHQ за децу) на простору Србије и региону Западног Балкана. Ризик је процењен на основу три могућа пута изложености: удисањем, оралним уносом и директним контактом коже са суспендованим честицама прашине и честицама земљишта. Укупни канцерогени ризик је једнак суми ризика за различите путеве изложености, док је коефицијент опасности једнак суми појединачних коефицијената опасности. Sun и сар. [90] применили су исти поступак за процену ризика по здравље становништва услед присуства шест индикаторских PCB-а и 12 OCP-а у узорцима земљишта прикупљеног у Кенији.

Канцерогени ризик узрокован гутањем честица земљишта/прашине ( $TR_{ing}$ ), израчунат је за две групе становништва, за децу и за одрасле, узимајући у обзир све анализиране и одређене PCB-е и OCP-е, на основу EPA упутстава[67], коришћењем следећих једначина:

$$TR_{ing} = \frac{C_s \times CSF \times IFS \times CF}{AT \times LT} \quad (3.1)$$

$$IFS = \frac{IRS_c \times EF \times ED_c}{BW_c} + \frac{IRS_a \times EF \times (ED - ED_c)}{BW_a} \quad (3.2)$$

Канцерогени ризик узрокован директним контактом коже са честица земљишта/прашине ( $TR_{dc}$ ), израчунат је за две групе становништва, за децу и за одрасле, узимајући у обзир све анализирание и одређене РСВ-е и ОСП-е, на основу ЕРА упутстава [67], коришћењем следећих једначина:

$$TR_{dc} = \frac{C_s \times CSF \times DFS \times ABS_d \times CF}{GIABS \times AT \times LT} \quad (3.3)$$

$$DFS = \frac{SA_c \times EF \times AF_c \times ED_c}{BW_c} + \frac{SA_a \times EF \times AF_a \times (ED - ED_c)}{BW_a} \quad (3.4)$$

Канцерогени ризик узрокован удисањем честица земљишта/прашине ( $TR_{inh}$ ), израчунат је за две групе становништва, за децу и за одрасле, узимајући у обзир све анализирание и одређене РСВ-е и ОСП-е, на основу ЕРА упутстава [67], коришћењем следеће једначине:

$$TR_{inh} = \frac{C_s \times IUR \times ED \times ET \times EF \times \left( \frac{1}{V_f} + \frac{1}{PEF_w} \right) \times CF}{AT \times LT} \quad (3.5)$$

Укупни канцерогени ризик ( $TLCR$ ) услед уноса честица земљишта/прашине израчунат је сабирањем вредности процењених за сва три начина уноса:

$$TLCR = TR_{\text{ingestion}} + TR_{\text{dermal contact}} + TR_{\text{inhalation}} \quad (3.6)$$

Коефицијент опасности ( $nHQ_{\text{ingestion}}$ ) узрокован гутањем честица земљишта/прашине код деце је израчунат применом једначине:

$$nHQ_{\text{ingestion}} = \frac{C_s \times EF \times IRS_c}{AT \times BW_c \times RfD} \quad (3.7)$$

Коефицијент опасности ( $nHQ_{\text{dermal contact}}$ ) узрокован директним контактом коже са честицама земљишта/прашине код деце је израчунат применом једначине:

$$nHQ_{\text{dermal contact}} = \frac{C_s \times EF \times SA_c \times AF_c \times ABS_d}{GIABS \times AT \times BW_c \times RfD} \quad (3.8)$$

Коефицијент опасности ( $nHQ_{\text{inhalation}}$ ) узрокован удисањем честица земљишта/прашине код деце је израчунат применом једначине:

$$nHQ_{\text{inhalation}} = \frac{C_s \times ET \times EF \times \left( \frac{1}{V_f} + \frac{1}{PEF_w} \right)}{AT \times RfC} \quad (3.9)$$

Неканцерогени ризик изражен преко коефицијент опасности једнак је суми појединачних коефицијената опасности:

$$TnHQ = nHQ_{\text{ingestion}} + nHQ_{\text{dermal contact}} + nHQ_{\text{inhalation}} \quad (3.10)$$

Вредности променљивих које фигуришу у једначинама (3.1-3.10), симболи и јединице су приказани у табели 3.6 и 3.7.

**Табела 3.6** Параметри коришћени за процени ризика [89, 90]

Параметар	Симбол	Јединице	Вредност
Концентрација органохлорног једињења у земљишту	Cs	mg kg <sup>-1</sup>	-
Фактор прерачунавања за одређену компоненту	CSF	(mg kg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	Табела 3.9
Орални унос земљишта прилагођен старости	IFS	mg kg <sup>-1</sup>	36,750
Средње време изложености	AT	дани година <sup>-1</sup>	365
Животни век	LT	године	70
Фреквенција изложености	EF	дани година <sup>-1</sup>	350
Време излагања	ET	h d <sup>-1</sup>	24
Удео загађујућег једињења апсорбованог из земљишта путем коже	ABS <sub>d</sub>	без јединице	Табела 3.6
Унос земљишта путем коже прилагођен старости	DFS	mg kg <sup>-1</sup>	Табела 3.6
Удео загађујућег једињења апсорбованог у гастроинтестиналном тракту	GIABS	без јединице	Табела 3.6
Фактор испаравања	VF <sub>s</sub>	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	Табела 3.6
Фактор емисије честица	PEF <sub>w</sub>	m <sup>3</sup> kg <sup>-1</sup>	1,36 × 10 <sup>9</sup>
Јединица ризика за хронично удисање	IUR	(μg m <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	Табела 3.6
Хронична орална референтна доза специфичног загађујућег једињења	RfD	mg kg <sup>-1</sup> .	Табела 3.6
Референтна доза хроничног удисања специфичног загађујућег једињења	RfC	mgm <sup>-3</sup>	Табела 3.6
Фактор прерачунавања	CF	mg/kg	10 <sup>-6</sup>
Одрасла особа			
Трајање изложености	ED	године	26
Телесна маса	BW <sub>a</sub>	kg	80
Дневни унос земљишта оралним путем за одрасле особе	IRS <sub>a</sub>	mg d <sup>-1</sup>	100

Површина коже одрасле особе у контакту са земљиштем	SA <sub>a</sub>	cm <sup>2</sup>	6032
Фактор пријањања земљишта за кожу одрасле особе	AF <sub>a</sub>	mg cm <sup>-2</sup>	0,07
Деца			
Трајање изложености	ED <sub>c</sub>	године	6
Телесна маса	BW <sub>c</sub>	kg	15
Дневни унос земљишта оралним путем за децу	IRS <sub>c</sub>	mg d <sup>-1</sup>	200
Површина коже детета у контакту са земљиштем	SA <sub>c</sub>	cm <sup>2</sup>	2373
Фактор пријањања земљишта за кожу деце	AF <sub>c</sub>	mg cm <sup>-2</sup>	0,2

**Табела 3.7** Вредности параметара коришћени за процену ризика [89, 90]

К онгенер	CSF (mgkg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> ) <sup>-1</sup>	IUR (μgm <sup>-3</sup> ) <sup>-1</sup>	RfD (mgkg <sup>-1</sup> d <sup>-1</sup> )	RfC (mgm <sup>-3</sup> )	GIABS	ABS	VF (mgkg <sup>-1</sup> )
PCB 28 <sup>a</sup>	3,9E+01	1,1E-2	2,3E-06	1,3E-04	1,0E+00	1,4E-01	7,3E+05
PCB 52 <sup>a</sup>	3,9E+01	1,1E-2	2,3E-06	1,3E-04	1,0E+00	1,4E-01	7,3E+05
PCB 101 <sup>b</sup>	3,9E+00	1,1E-3	2,3E-05	1,3E-03	1,0E+00	1,4E-01	8,3E+05
PCB 138 <sup>c</sup>	3,9E+00	1,1E-03	2,3E-05	1,3E-03	1,0E+00	1,4E-01	1,4E+06
PCB 153 <sup>c</sup>	3,9E+00	1,1E-03	2,3E-05	1,3E-03	1,0E+00	1,4E-01	1,4E+06
PCB 180 <sup>d</sup>	3,9E+00	1,1E-03	2,3E-05	1,3E-03	1,0E+00	1,4E-01	2,0E+06
p,p`-DDE	3,4E-01	9,7E-05			1,0E+00		2,1E+06
p,p`-DDD	2,4E-01	6,9E-05			1,0E+00	1,0E-01	
p,p`-DDT	3,4E-01	9,7E-05	5,0E-04		1,0E+00	3,0E-02	

<sup>a</sup> параметри за PCB 28 нису доступни преко US EPA сајта [89], за PCB 28 коришћени су параметри наведени за PCB 81 због сличне структуре [90].

<sup>b</sup> нису доступни, параметри од PCB 118 су усвојени;

<sup>c</sup> нису доступни, параметри од PCB 167 су усвојени;

<sup>d</sup> нису доступни, параметри од PCB 189 су усвојени.

Уколико је израчуната вредност укупног канцерогеног ризика мања од  $10^{-6}$  сматра се да ризик по здравље људи не постоји. Уколико је израчуната вредност укупног неканцерогеног ризика израженог преко коефицијента опасности (ТпНҚ) мања од 0,1, не постоји опасност по здравље становништва.

## 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

У оквиру поглавља Резултати и дискусија су приказани резултати унутрашње „in house“ провере квалитета методе за одређивање шест индикаторских РСВ-а и 18 ОСП-а у екстрактима узорака земљишта и уличне прашине. Развијена метода у овом раду је примењена за испитивање органохлорних једињења у узорцима земљишта и први пут у узорцима прашине покупљене у урбаном делу у Новом Саду.

### 4.1. Валидација аналитичке методе

Вредности одређене за LOD, LOQ, „recovery“, интра-дневну и међудневну прецизност добијене анализом РСВ-а и ОСП-а применом GC- $\mu$ ECD и GC-MS су приказани у табелама 4.1 и 4.2. Анализирана једињења РСВ 28, РСВ 52, РСВ 101, РСВ 153, РСВ 180,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -НСН,  $p,p'$ -DDT,  $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD, алдрин, диелдрин, ендрин, ендрин-алдехид, ендрин-кетон, ендосулфан I и II, ендосулфан-сулфат, хептахлор, хептахлор-епоксид и метоксихлор нису одређене у слепој проби. Вредности LOD за појединачне РСВ-е и ОСП-е добијене применом GC- $\mu$ ECD су у опсегу од 0,003 до 0,008 ng/g и од 0,003 до 0,011 ng/g, редом, док LOQ вредности су од 0,009 до 0,028 ng/g за РСВ-е и од 0,010 до 0,037 ng/g за ОСП-е. Просечне „recovery“ вредности РСВ-а и ОСП-а у обогаћеним узорцима земљишта који су анализирани са GC- $\mu$ ECD кретале су се од 92,3% (РСВ 28) до 96,4% (РСВ 180) и од 79,1% (ендосулфан I) до 96,2% ( $\beta$ -НСН). У обогаћеним узорцима прашине просечне „recovery“ вредности за РСВ-е и ОСП-е одређене применом GC- $\mu$ ECD кретале су се од 93,9% (РСВ 28) до 98% (РСВ 180) и од 80,7% (ендосулфан I) до 97,8% ( $\beta$ -НСН).

LOD вредности за појединачне РСВ-е одређене применом GC-MS кретале су се у опсегу од 0,004 до 0,008 ng/g и од 0,002 до 0,018 ng/g за ОСП, док су LOQ вредности биле од 0,012 до 0,025 ng/g за РСВ и од 0,005 до 0,438 ng/g за ОСП. Просечне „recovery“ вредности РСВ-а и ОСП-а добијене анализом обогаћених узорака са GC-MS кретале су се од 89,8% (РСВ 28) до 95,8% (РСВ 138) и од 77,9% (ендосулфан I) до 104,2% (метоксихлор). У обогаћеним узорцима прашине просечне вредности „recovery“ за РСВ-е и ОСП-е одређене са GC-MS су се кретале од 90,6% (РСВ 28) до 96,6% (РСВ 153) и од 78,7% (ендосулфан I) до 105% (метоксихлор). Релативне стандардне девијације (RSD, %) за испитивана једињења у узорцима земљишта и



уличне прашине су увек биле ниже од 20%. Добијени резултати за реалне узорке земљишта и уличне прашине су кориговани за релевантне „recovery“ вредности.

**Табела 4.1** Параметри унутрашње „in house“ контроле квалитета за GC- $\mu$ ECD: Границе детекције (LOD), границе квантификације (LOQ), интра- и међу-дневна прецизност, "recoveries" и релативна стандардна девијација (RSD %)

GC- $\mu$ ECD										
Компонента	LOD, ng/g	LOQ, ng/g	Интра-дневна прецизност (%)			Међудневна прецизност (%)	Земљиште		Улична прашина	
			10 ng/g	30 ng/g	100 ng/g	10 ng/g	„Recovery“, %	RSD %	„Recovery“, %	RSD %
PCB 28	0,008	0,025	0,2	0,1	0,1	0,1	92,3	7,2	93,9	6,7
PCB 52	0,008	0,028	0,7	0,9	0,5	0,6	94,0	5,6	95,6	5,1
PCB 101	0,006	0,018	0,2	2,5	0,7	0,9	96,0	3,3	97,6	2,8
PCB 138	0,004	0,013	0,3	0,3	1,5	1,0	93,2	7,6	94,8	7,1
PCB 153	0,005	0,015	2,2	5,2	4,9	0,9	93,5	9,9	95,1	9,4
PCB 180	0,003	0,009	1,2	0,5	0,3	0,3	96,4	2,3	98	1,8
$\alpha$ -HCH	0,003	0,011	2,4	0,1	1,5	1,4	95,1	9,0	96,7	8,5
$\beta$ -HCH	0,005	0,017	2,4	0,1	2,3	1,7	96,2	2,8	97,8	2,3
$\gamma$ HCH	0,005	0,017	6,0	0,1	2,4	3,9	90,1	6,5	91,7	6,0
$\delta$ -HCH	0,008	0,027	1,2	0,1	1,7	1,6	82,1	5,1	83,7	4,6
Хептахлор	0,005	0,015	1,1	1,1	4,1	2,3	89,7	7,7	91,3	7,2
Алдрин	0,003	0,011	0,5	0,1	1,3	1,6	86,3	6,3	87,9	5,8

Наставак табеле 4.1

Хептахлор-епоксид	0,003	0,011	1,6	1,4	0,9	0,9	80,1	8,9	81,7	8,4
Ендосулфан I	0,003	0,010	0,7	5,5	3,9	3,4	79,1	9,1	80,7	8,6
Диелдрин	0,004	0,014	2,1	0,1	0,1	0,5	87,3	5,6	88,9	5,1
p,p'-DDE	0,005	0,015	1,7	0,7	0,3	0,4	90,1	3,3	91,7	2,8
Ендрин	0,009	0,030	0,9	0,2	1,5	1,3	90,0	4,8	91,6	4,3
Ендосулфан II	0,007	0,023	2,0	0,1	0,2	0,2	80,1	3,9	81,7	3,4
p,p'-DDD	0,006	0,019	0,5	0,8	1,7	1,5	90,9	7,0	92,5	6,5
Ендрин-алдеhid	0,008	0,027	5,6	0,8	0,5	0,4	80,1	9,9	81,7	9,4
Ендосулфан-сулфат	0,007	0,025	1,2	0,2	0,4	0,4	83,9	11,0	85,5	10,5
p,p'-DDT	0,006	0,020	1,2	2,3	3,8	0,1	93,1	2,2	94,7	1,7
Ендрин-кетон	0,011	0,037	0,7	0,3	1,2	0,4	90,8	6,8	92,4	6,3
Метоксихлор	0,005	0,017	0,2	0,1	0,1	0,3	85,6	4,6	87,2	4,1

**Табела 4.2** Параметри унутрашње „in house“ контроле квалитета за GC-MS: Границе детекције (LOD), границе квантификације (LOQ), интра- и међудневна прецизност, "recoveries" и релативна стандардна девијација (RSD%)

GC-MS										
Компонента	LOD, ng/g	LOQ, ng/g	Интра-дневна прецизност (%)			Међу дневна прецизност (%)	Земљиште		Улична прашина	
			10 ng/g	30 ng/g	100 ng/g	10 ng/g	„Recovery“, %	RSD %	„Recovery“, %	RSD %
PCB 28	0,008	0,025	2,0	0,9	1,2	2,3	89,8	6,7	90,6	6,1
PCB 52	0,007	0,022	3,5	2,1	1,9	3,2	90,0	1,9	90,8	1,3
PCB 101	0,006	0,020	2,2	2,2	2,0	2,7	92,1	1,5	92,9	0,9
PCB 153	0,004	0,012	3,4	2,3	1,7	3,3	95,5	7,2	96,3	6,6
PCB 138	0,004	0,012	3,1	2,1	1,6	2,8	95,8	3,2	96,6	2,6
PCB 180	0,005	0,017	1,9	1,1	1,6	2,8	94,6	1,5	95,4	0,9
$\alpha$ -HCH	0,008	0,026	2,6	2,0	1,9	2,7	91,9	8,1	92,7	7,5
$\beta$ -HCH	0,018	0,061	1,9	2,3	1,9	3,0	94,2	2,3	95	1,7
$\gamma$ HCH	0,013	0,044	2,9	2,1	2,0	2,1	84,4	9,4	85,2	8,8
$\delta$ -HCH	0,014	0,047	4,0	2,8	3,2	4,5	83,1	5,0	93,9	4,4
Хептахлор	0,005	0,015	2,2	1,3	1,6	1,5	91,3	2,7	92,1	2,1
Алдрин	0,006	0,020	3,9	3,1	2,5	3,4	85,9	1,2	86,7	0,6

Наставак табеле 4.2

Хепхтахлор- епоксид	0,013	0,044	2,4	2,2	2,3	3,5	82,5	1,2	83,3	0,6
Ендосулфан I	0,006	0,202	3,7	1,9	1,6	3,9	77,9	2,3	78,7	1,7
Диелдрин	0,013	0,043	4,2	2,1	2,0	4,2	84,1	4,3	84,9	3,7
p,p'-DDE	0,013	0,043	1,7	1,6	1,0	3,2	91,5	2,6	92,3	2,0
Ендрин	0,012	0,039	2,1	2,3	1,9	3,2	95,6	6,5	96,4	5,9
Ендосулфан II	0,013	0,438	0,7	1,1	2,0	2,7	80,5	11,1	81,3	10,5
p,p'-DDD	0,002	0,005	0,8	4,6	0,6	2,4	93,7	4,5	94,5	3,9
Ендрин-алдехид	0,011	0,359	2,7	2,4	1,6	3,1	82,9	11,0	83,7	10,4
Ендосулфан- сулфат	0,007	0,023	1,9	1,7	1,5	1,8	83,1	4,9	83,9	4,3
p,p'-DDT	0,002	0,006	0,8	1,1	1,0	0,5	102,0	4,9	102,8	4,3
Ендрин-кетон	0,011	0,037	1,5	1,4	1,3	1,5	94,9	6,4	95,7	5,8
Метоксихлор	0,002	0,006	1,4	0,5	1,6	0,9	104,2	5,9	105	5,3

## 4.2. Полихлоровани бифенили

### 4.2.1. Концентрације РСВ-а у земљишту

Основни статистички показатељи о присуству појединачних и укупних концентрација РСВ-а у узорцима земљишта приказани су у табели 4.3. Статистички параметри (средња вредност, медијана, стандардна девијација (SD) и релативна стандардна девијација (RSD, %) су одређени за концентрације једињења од интереса у узорцима покупљених током зимске и летње сезоне. Укупна концентрација РСВ-а (сума свих идентификованих РСВ конгенера) се кретала од <LOD до 18,9 ng/g (средња вредност = 2,84 ng/g, медијана = 1,21 ng/g) у "зимским" узорцима и од <LOD до 24,6 ng/g (средња вредност = 3,27 ng/g, медијана = 1,60 ng/g) у "летњим" узорцима. У циљу испитивања да ли постоји статистички значајна разлика између укупних РСВ-а одређених у зимским и летњим узорцима земљишта, примењен је упарени t-тест. Резултат упареног t-теста је показао да не постоји статистички значајна разлика у укупним концентрацијама РСВ-а у узорцима земљишта узетих током зимске и летње сезоне.

Од шест анализираних РСВ-а, одређене су концентрације четири РСВ-а и то РСВ 101, РСВ 138, РСВ 153 и РСВ 180, док РСВ 28 и 52 нису одређени ни у једном од анализираних узорака. Средње вредности појединачних РСВ 101, 138, 153 и 180 у "летњим" узорцима земљишта су износиле 0,04 ng/g, 1,06 ng/g, 1,10 ng/g и 1,07 ng/g, редом, док у "зимским" узорцима земљишта биле су 0,08 ng/g, 1,07 ng/g, 0,85 ng/g и 0,84 ng/g, редом.

Резултат упареног t-теста је показао да не постоји статистички значајна разлика у концентрацијама појединачно идентификованих конгенера у анализираним узорцима земљишта између сезона. Узимајући у обзир RSD израчунате/ за концентрације одређених појединачних РСВ-а, највећа променљивост у концентрацији појединачних конгенера је одређена за РСВ 101 (288% RSD) и РСВ 138 (171% RSD). За РСВ 153 и 180 релативна стандардна девијација је износила око 150%.

**Табела 4.3** Дескриптивна статистика појединачних и укупних концентрација б РСВ-а ( $\Sigma^6$  РСВ) одређених у узорцима земљишта на територији града Новог Сада

РСВ компонента	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	SD	RSD, %
<b>Сви испитивани узорци (n=60)</b>						
РСВ 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
РСВ 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
РСВ 101	<LOD	1,02	0,06	<LOD	0,18	<b>288</b>
РСВ 138	<LOD	8,84	1,07	0,33	1,83	<b>171</b>
РСВ 153	<LOD	9,21	0,97	0,50	1,53	<b>158</b>
РСВ 180	<LOD	6,55	0,95	0,50	1,48	<b>151</b>
$\Sigma^6$ РСВ	<LOD	24,60	<b>3,05</b>	<b>1,27</b>	4,71	<b>154</b>
<b>"Летњи" узорци земљишта (n=30)</b>						
РСВ 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
РСВ 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
РСВ 101	<LOD	1,02	0,04	<LOD	0,19	421
РСВ 138	<LOD	8,84	1,06	0,40	1,81	170
РСВ 153	<LOD	9,21	1,10	0,47	1,80	165
РСВ 180	<LOD	6,55	1,07	0,58	1,42	134
$\Sigma^6$ РСВ	<LOD	24,60	<b>3,27</b>	<b>1,60</b>	4,84	148
<b>"Зимски" узорци земљишта (n=30)</b>						
РСВ 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
РСВ 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
РСВ 101	<LOD	0,56	0,08	<LOD	0,17	215
РСВ 138	<LOD	7,58	1,07	0,29	1,88	175
РСВ 153	<LOD	5,80	0,85	0,52	1,22	144
РСВ 180	<LOD	6,24	0,84	0,47	1,55	185
$\Sigma^6$ РСВ	<LOD	18,87	<b>2,84</b>	<b>1,21</b>	4,65	164

У циљу процене степена загађености, добијене вредности РСВ-а у земљишту Новог Сада су поређене са литературним подацима за РСВ-е у земљиштима различитих делова Европе и Азије (табела 4.4). При поређењу и дискусији одређених концентрација РСВ-а са подацима из литературе треба узети у обзир да ли постоје разлике у броју анализираних РСВ-а и коришћеним методама за њихово одређивање (табела 4.4) [91]. Као што се може видети из табеле 4.4 нису у свим наведеним испитивањима анализирани сви индикаторски РСВ-и као у овом раду. Такође, неки од анализираних конгенера нису раздвојени од конгенера са истим бројем атома хлора, који се разликују по положају. Нпр. у раду Salihoglu и сар. [44] индикаторски РСВ 101 није развојен од РСВ 89, као и РСВ 138 од РСВ 163, што значи да су за ова два индикаторска РСВ-а концентрације представљене као суме: РСВ 89/101 и РСВ 138/163 и доприносе већим вредностима концентрације укупних РСВ-а.

Средња вредност РСВ-а (3,05 ng/g) у урбаном земљишту у Новом Саду је била нижа него у урбаном земљишту из Софије (Бугарска)  $\Sigma^6$ РСВ (28, 52, 101, 138, 153 и 180) 10,58 ng/g [92] и Лондона (Велика Британија)  $\Sigma^7$ РСВ (28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180) 21,4 ng/g [91], а виша него у урбаном земљишту из Бурсе (Турска)  $\Sigma^9$ РСВ (28, 52, 89/101, 118, 138/163, 153 и 180) 0,35 ng/g [44] и Шангаја (Кина)  $\Sigma^8$ РСВ (28, 52, 101/90, 118, 138, 153 и 180) 0,28 ng/g [39]. Медијана (1,27 ng/g) суме одређених РСВ-а (101, 138, 153 и 180) у анализираном земљишту Новог Сада је приближно слична са медијаном суме пет РСВ-а конгенера  $\Sigma^5$ РСВ (52, 101, 138, 153 и 180) у урбаном земљишту у Љубљани (2,1 ng/g) и Упсали (Шветска) (2,2 ng/g) и нижа је него у урбаном земљишту из Торина (Италија) (медијана = 6,6 ng/g) и Глазгова (Шкотска) (9,4 ng/g) [71]. Концентрације укупних РСВ-а у земљишту из Новог Сада (Србија) су такође у опсегу „background“<sup>2</sup> концентрација у Европи (0,05-97 ng/g) [93].

---

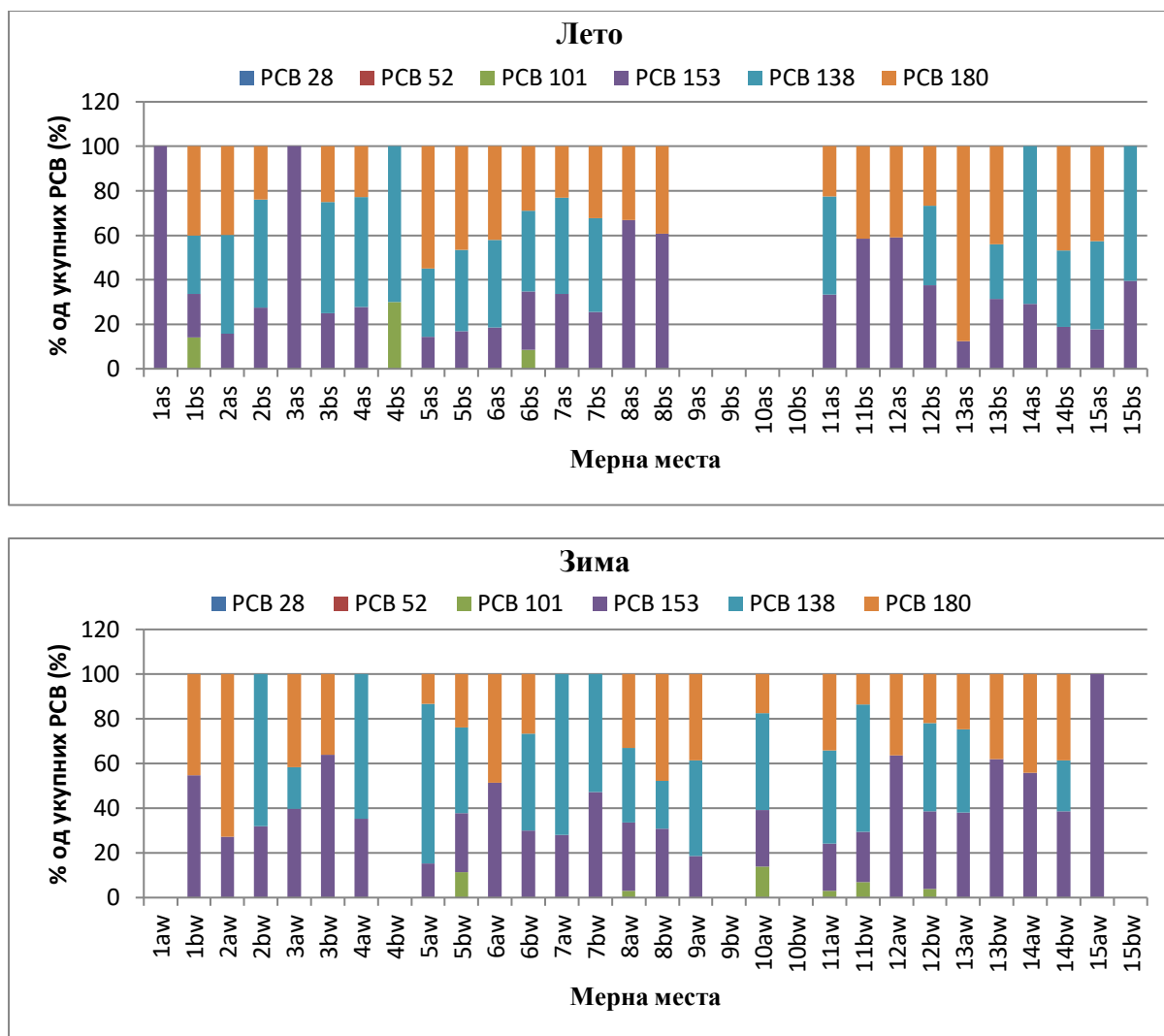
<sup>2</sup> Background - концентрације загађујућих једињења у земљишту без утицаја антропогених активности.



**Табела 4.4** Укупна концентрација РСВ у урбаним узорцима земљишта Европе и Азије  
(изражено у ng/g)

Регион	Број РСВ конгенера	Опсег, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	Референца
Нови Сад, Србија	6	<LOD-24,60	3,05	1,27	Овај рад
Нови Сад, Србија	6	0,04-0,32	0,32	-	[9]
Приштина, Србија	6	0,17-168,57	-	-	[94]
Софија, Бугарска	6	7,2-17,2	10,58	10,4	[92]
Лондон, Велика Бритија	7	-	21,40	-	[91]
Бурса, Турска	9	0,02-1,32	0,35		[44]
Шангај, Кина	8	0,01-1,87	0,29	-	[39]
Љубљана, Словенија	5	0,67-29	-	2,1	[71]
Глазгов, Шкотска	5	1,9-43	-	9,4	[71]
Торино, Италија	5	0,72-86	-	6,6	[71]
Упсала, Шведска	5	0,54-47	-	2,3	[71]
Диловаси, Турска	7	0,07-76,5	6,8	-	[95]
У близини Жутог и Бохајског мора, Кина	7	2,94-385,67	19,89	-	[96]
Катманду, Покхара, Непал	6	0,01-3 0,02-9,7	0,63 0,61	-	[97]
Спитсберген, Норвешка	7	1,3-8,1	3,5	-	[98]

На слици 4.1 су приказани резултати РСВ профила у "летњим" и "зимским" узорцима земљишта Новог Сада у зависности од места узорковања. У анализираним узорцима профил конгенера је варирао у зависности од места узорковања и најзаступљенији конгенери су били РСВ 138, 153 и 180, праћени са РСВ 101. Конгенери 28 и 52 нису одређени на испитиваним локацијама што се може објаснити њиховом испарљивошћу јер су конгенери 28 и 52 најиспарљивији тј. имају виши напон паре у односу на остале индикаторске РСВ-е, лако се транспортују кроз атмосферу и таложе на велике удаљености од извора емисије. Такође, они су најподложнији разградњи у земљишту јер садрже мањи број атома хлора [1, 71, 72].



Слика 4.1 Профили РСВ у летњим и зимским узорцима земљишта

Како су одабране локације, тј. узорци који су испитивани подељени према намени у четири групе: школска дворишта, индустријска, стамбена и рекреативна зона, у табели 4.5 приказани су основни статистички показатељи присуства индикаторских РСВ-а у узорцима земљишта у зависности од намене. Статистички параметри су израчунати за све анализиране узорке узете из индустријске зоне (n=8), рекреативне зоне (n=24), стамбене зоне (n=12) и школских дворишта (n=16), редом. Додатно, израчунати су статистички параметри присуства анализирани индикаторских РСВ-а у зависности од сезоне у узорцима земљишта узетих из индустријске зоне (n=4), рекреативне зоне (n=12), стамбене зоне (n=6) и школских дворишта (n=8), редом. Средње вредности укупних РСВ-а биле су 1,10 ng/g, 4,53 ng/g, 2,52 ng/g и 5,74 ng/g у свим испитиваним узорцима ("летњи" и "зимски") покупљеним из школских двориштима, индустријске, рекреативне и стамбене зоне, редом. На основу

израчунатих RSD вредности највећа променљивост укупних РСВ-а за све испитиване узорке одређена је за рекреативну зону (156%RSD), индустријску зону (130 RSD%), док је за школска дворишта и стамбену зону износила око 120% RSD.

Да ли постоје значајне разлике у концентрацијама одређених укупних РСВ-а између четири функционалне зоне по сезонама је испитано применом једнофакторске анализе варијансе (енгл. One-way ANOVA). Резултат ANOVA указује да не постоје значајне разлике ( $p < 0,05$ ) између четири функционалне зоне. Средња вредност укупних РСВ-а у школским двориштима, индустријској, стамбеној и рекреативној зони је била 0,74 ng/g (6,05 ng/g), 3,01 ng/g (3,13 ng/g), 2,15 ng/g (2,44 ng/g) и 9,05 ng/g (1,47 ng/g) у "летњим" и "зимским" узорцима земљишта, редом. Иако се средње вредности концентрација укупних РСВ-а разликују унутар испитиваних зона у зависности од сезоне резултат ANOVA указује да не постоје значајне разлике ( $p < 0,05$ ) у укупној концентрацији РСВ-а између четири функционалне зоне узимајући у обзир временску координату, тј. сезонско узорковање.

Повећана концентрација РСВ-а у "летњим" узорцима у односу на "зимске" на локацијама **6**, **7** и **12** може бити последица близине значајно прометних путева с обзиром да сува и влажна депозиција честица зависи од њихове запремине у ваздуху [99]. Поред тога, утврђено је да постоји значајна корелације између депозиције РСВ-а и запремине честица у ваздуху, а самим тим и већих концентрација у узорцима земљишта [99].

**Табела 4.5** Основни статистички показатељи појединачних и укупних концентрација б PCBs ( $\Sigma^6$ PCB) одређених у узорцима земљишта на територији града Новог Сада

Једињење	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	SD	RSD%
Индустриска зона, сви испитивани узорци (n=8)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,56	0,12	<LOD	0,23	188
PCB 138	<LOD	7,58	1,73	0,87	2,60	151
PCB 153	<LOD	3,82	1,30	0,73	1,40	107
PCB 180	<LOD	6,24	1,38	0,71	2,10	152
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	18,19	<b>4,53</b>	2,85	5,91	130
Индустриска зона, "летњи" узорци земљишта (n=4)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 138	<LOD	1,26	0,75	0,87	0,57	76
PCB 153	0,40	3,10	1,24	0,73	1,26	102
PCB 180	<LOD	2,21	1,02	0,93	0,94	92
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	5,31	3,01	2,85	1,76	58
Индустриска зона, "зимски" узорци земљишта (n=4)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,56	0,24	0,20	0,28	119
PCB 138	<LOD	7,58	2,70	1,61	3,59	133
PCB 153	<LOD	3,82	1,36	0,82	1,72	126
PCB 180	<LOD	6,24	1,75	0,38	3,01	172
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	18,19	6,05	3,01	8,49	140
Рекреативна зона, сви испитивани узорци (n=24)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-

Наставак табеле 4.5						
PCB 101	<LOD	0,56	0,05	<LOD	0,14	256
PCB 138	<LOD	6,28	0,88	0,40	1,43	162
PCB 153	<LOD	5,80	0,76	0,43	1,29	168
PCB 180	<LOD	6,23	0,82	0,48	1,39	170
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	18,87	<b>2,52</b>	1,37	3,92	156
Рекреативна зона, "летњи" узорци земљишта (n=12)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,15	0,01	<LOD	0,04	346
PCB 138	<LOD	2,80	0,64	0,41	0,85	134
PCB 153	<LOD	3,54	0,68	0,36	0,98	143
PCB 180	<LOD	2,92	0,82	0,44	1,02	125
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	6,33	2,15	1,60	2,24	104
Рекреативна зона, "зимски" узорци земљишта (n=12)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,56	0,10	<LOD	0,19	193
PCB 138	<LOD	6,28	1,12	0,53	1,84	164
PCB 153	<LOD	5,80	0,85	0,46	1,58	187
PCB 180	<LOD	6,23	0,82	0,48	1,72	211
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	18,87	3,13	1,55	5,09	180
Стамбена зона, сви испитивани узорци (n=12)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	1,02	0,11	<LOD	0,30	276
PCB 138	<LOD	8,84	2,01	1,33	2,57	128
PCB 153	0,15	9,21	1,96	1,31	2,44	125
PCB 180	<LOD	6,55	1,66	1,08	1,83	110
$\Sigma^6$ PCB	0,55	24,60	<b>5,74</b>	3,22	6,81	119
Стамбена зона, "летњи" узорци земљишта (n=6)						

Наставак табеле 4.5

PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	1,02	0,17	<LOD	0,42	245
PCB 138	<LOD	8,84	3,26	2,36	3,09	95
PCB 153	0,81	9,21	2,95	1,60	3,17	107
PCB 180	0,92	6,55	2,67	2,07	2,12	79
$\Sigma^6$ PCB	2,34	24,60	9,05	5,75	8,32	92
Стамбена зона, "зимски" узорци земљишта (n=6)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,28	0,05	<LOD	0,11	245
PCB 138	<LOD	2,91	0,77	0,36	1,11	145
PCB 153	0,15	2,58	0,97	0,76	0,88	91
PCB 180	<LOD	1,62	0,65	0,54	0,65	100
$\Sigma^6$ PCB	0,55	7,39	2,44	1,78	2,56	105
Школска дворишта, сви испитивани узорци (n=16)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,18	0,01	<LOD	0,04	400
PCB 138	<LOD	2,54	0,31	<LOD	0,63	205
PCB 153	<LOD	1,11	0,38	0,33	0,34	91
PCB 180	<LOD	2,28	0,41	0,42	0,56	136
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	5,93	<b>1,10</b>	0,99	1,38	125
Школска дворишта, "летњи" узорци земљишта (n=8)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	0,18	0,02	<LOD	0,06	283
PCB 138	<LOD	0,75	0,21	0,13	0,27	129
PCB 153	<LOD	0,89	0,26	0,21	0,29	112
PCB 180	<LOD	0,66	0,26	0,21	0,28	110

Наставак табеле 4.5

$\Sigma^6\text{PCB}$	<LOD	1,25	0,74	0,89	0,48	65
Школска дворишта, "зимски" узорци земљишта (n=8)						
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 101	<LOD	<LOD	-	-	-	-
PCB 138	<LOD	2,54	0,41	<LOD	0,88	213
PCB 153	<LOD	1,11	0,50	0,52	0,37	74
PCB 180	<LOD	2,28	0,56	0,44	0,73	130
$\Sigma^6\text{PCB}$	<LOD	5,93	1,47	1,15	1,88	128

#### 4.2.2. Концентрације РСВ-а у уличној прабини

Сума концентрација РСВ-а у уличној прабини се кретала од <LOD до 12,1 ng/g (средња вредност = 0,58 ng/g) у летњој и од <LOD до 3,82 ng/g (средња вредност = 0,45 ng/g) у зимској сезони (табела 4.6). Резултат упареног t-теста је показао да не постоји статистички значајна разлика у укупним концентрацијама РСВ-а између "летње" и "зимске" сезоне. Средња вредност укупних РСВ-а за све испитиване узорке (0,52 ng/g) је нижа од суме концентрација  $\Sigma^{26}\text{PCB}$  одређене у сакупљеној наталоженој прабини у близини аутопутева у центру града Ченај (Индија) (1,7 ng/g) и прашине на путевима из приградског индустријског појаса истог града (1,6 ng/g) [34]. У истраживањима спроведеним од стране Kleese и сар. [14], у узорцима уличне прашине покупљене у урбаним деловима подручја Бона, Келна, Леверкузена и Дизелдорфа, руралног подручја Ајфеловог региона, индустријске зоне Северне Рајне-Вестфалије,  $\Sigma^6\text{PCB}$  (28, 52, 101, 138, 153 и 180) кретала се од: 31 до 130 ng/g; 20 до 38 ng/g и 20 до 190 ng/g, редом. Највећа концентрација  $\Sigma^6\text{PCB}$  (28, 52, 101, 138, 153 и 180) одређена у летњем узорку уличне прашине на мерном месту **11b** из индустријске зоне Новог Сада (12,1 ng/g), је била чак нижа од  $\Sigma^6\text{PCB}$ -а одређених у узорцима из руралног подручја у Немачкој [14]. Средња вредност PCB 101, PCB 138 и PCB 153 је износила 0,04 ng/g, 0,31 ng/g и 0,13 ng/g у свим анализираним узорцима уличне прашине, редом. У узорцима уличне прашине и анализираним узорцима земљишта, међу проучаваним индикаторским  $\Sigma^6\text{PCB}$  (28, 52, 101, 138, 153, 180), примећена је већа заступљеност PCB 138 и 153. Сличан резултат је добијен и за узорке земљишта анализираним у студији

Кланове и сар. [43] који су одредили  $\Sigma^7$ PCB (28, 52, 101, 118, 138, 153 и 180) у атмосфери бивше Југославије и указали на потенцијалне не-тачкасте (расуте, дифузионе) изворе ових једињења тј. трансформаторе у близини испитиваних локација у Новом Саду који још увек садрже диелектричне флуиде са полихлорованим бифенилима. Од седам анализираних конгенера PCB 52 је био најзаступљенији у гасовитој фази ваздуха, док PCB 138 у анализираним узорцима земљишта.

**Табела 4.6** Концентрације PCB одређене у узорцима уличне прашине у Новом Саду (ng/g)

PCB компонента	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	RSD, %
<b>Сви испитивани узорци (n=60)</b>					
PCB 28	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	<LOD	-
PCB 101	<LOD	2,49	0,04	<LOD	753
PCB 138	<LOD	5,99	0,31	<LOD	325
PCB 153	<LOD	3,57	0,13	<LOD	434
PCB 180	<LOD	<LOD	-	<LOD	-
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	12,1	<b>0,52</b>	<LOD	382
<b>Летњи узорци уличне прашине (n=30)</b>					
PCB 28	<LOD	<LOD	-	-	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-
PCB 101	<LOD	2,49	0,09	<LOD	533
PCB 138	<LOD	5,99	0,32	<LOD	361
PCB 153	<LOD	3,57	0,17	<LOD	406
PCB 180	<LOD	<LOD	-	-	-
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	12,05	<b>0,58</b>	<LOD	382
<b>Зимски узорци уличне прашине (n=30)</b>					
PCB 28	<LOD	<LOD	-	<LOD	-
PCB 52	<LOD	<LOD	-	-	-
PCB 101	<LOD	<LOD	-	-	-
PCB 138	<LOD	3,82	0,29	<LOD	277
PCB 153	<LOD	1,56	0,08	<LOD	406



PCB 180	<LOD	<LOD	-	-	-
$\Sigma^6$ PCB	<LOD	3,82	<b>0,45</b>	<LOD	194

У табели 4.7 су приказани основни статистички показатељи садржаја индикаторских РСВ-а преко честица прашине у различитим функционалним зонама града Новог Сада (школска дворишта, стамбена, индустријска и рекреативна зона).

Средње вредности укупних РСВ-а биле су 0,55 ng/g, 0,43 ng/g, 2 ng/g, 0,05 ng/g у узорцима прашине из школских дворишта, стамбене, индустријске и рекреативне зоне, редом. Резултати ANOVE указали су да постоје значајне разлике ( $p < 0,05$ ) у укупним концентрацијама РСВ-а између четири функционалне зоне. Средње вредности укупних РСВ-а у школским двориштима, стамбеној, индустриској и рекреативној зони биле су 1,04 ng/g (0,06 ng/g), 0,32 ng/g (0,55 ng/g), 0,57 ng/g (3,43 ng/g), 0,09 ng/g (0,01 ng/g) у зимским (летњим) узорцима уличне прашине, редом. Резултати ANOVE су показали да нема значајних разлика ( $p < 0,05$ ) у концентрацијама РСВ-а између сезона. Највећа променљивост укупних РСВ-а у узорцима уличне прашине од 460% RSD је одређена за рекреативну зону, док је променљивост за школска дворишта, индустријску и стамбену зону била скоро два пута мања (око 200%).

**Табела 4.7** Дескриптивна статистика укупних концентрација 6 РСВ-а ( $\Sigma^6$ PCB) одређених у узорцима уличне прашине на територији града Новог Сада према функционалним зонама

Зона	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	SD	RSD%
Сви испитивани узорци						
Индустријска зона (n=8)	<LOD	12,05	2,0	0,35	4,12	206
Рекреативна зона (n=24)	<LOD	1,10	0,05	<LOD	0,22	460
Стамбена зона (n=12)	<LOD	2,46	0,43	<LOD	0,76	175
Школска дворишта (n=16)	<LOD	3,82	0,55	<LOD	1,10	200
"Летњи" узорци прашине						
Индустријска зона (n=4)	<LOD	12,1	3,43	0,84	5,80	169
Рекреативна зона	<LOD	0,07	0,01	<LOD	0,02	346

(n=12)						
Стамбена зона (n=6)	<LOD	2,46	0,55	<LOD	0,99	182
Школска дворишта (n=8)	<LOD	0,46	0,06	<LOD	0,16	283
"Зимски" узорци прашине						
Индустријска зона (n=4)	<LOD	1,56	0,57	0,35	0,74	131
Рекреативна зона (n=12)	<LOD	1,10	0,09	<LOD	0,32	346
Стамбена зона (n=6)	<LOD	1,11	0,32	<LOD	0,51	158
Школска дворишта (n=8)	<LOD	3,82	1,04	0,38	1,41	137

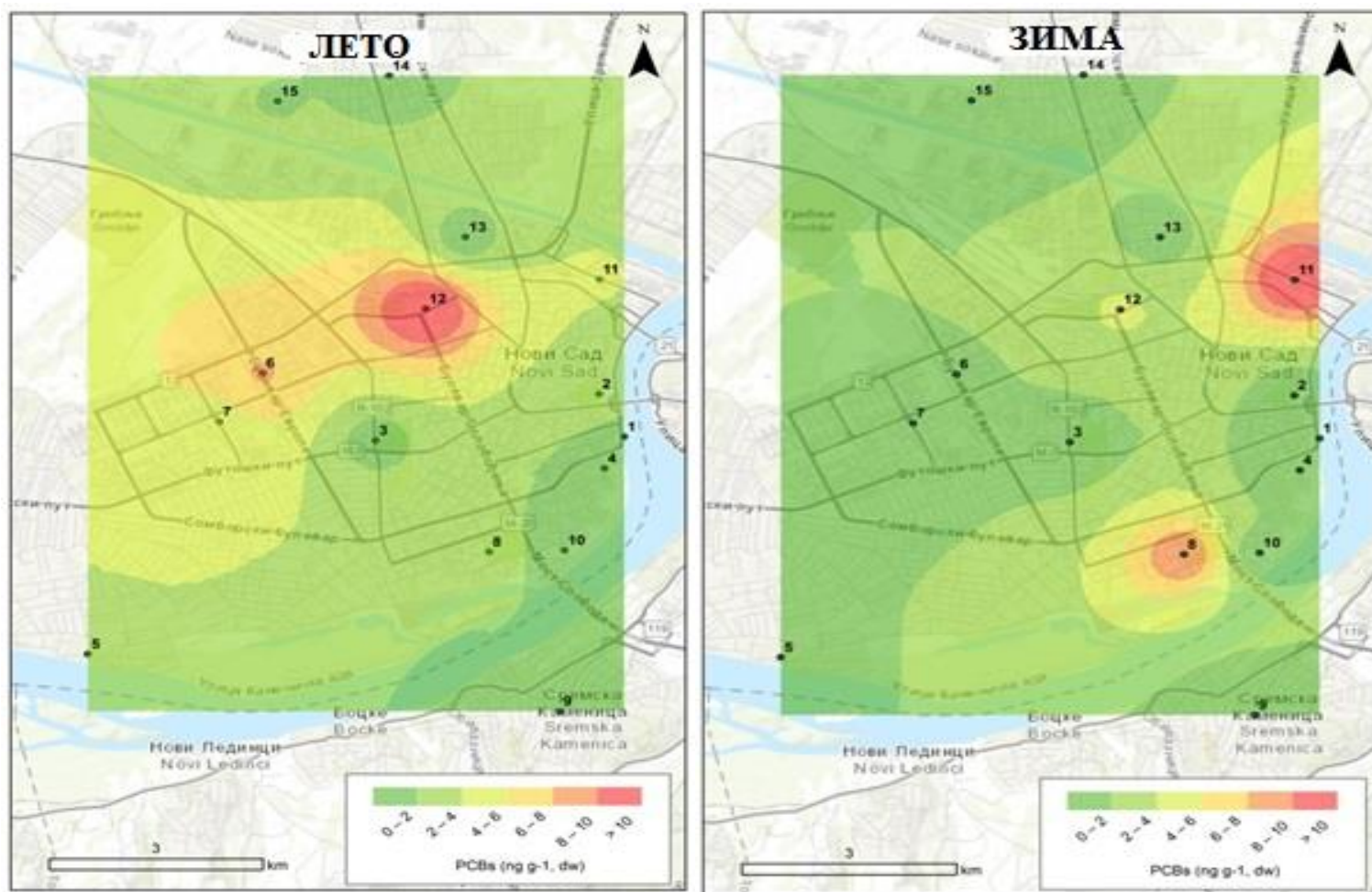
PCB-и су одређени у 38%, 33%, 50% и 8,3% укупних узорака уличне прашине покупљене у школским двориштима, стамбеној, индустријској и рекреативној зони, редом. PCB-и су одређени у узорцима земљишта са свих локацијама и то у 69% узорака из школских дворишта, 100% узорака из стамбене зоне, 88% узорака из индустријске зоне и 83% узорака из рекреативне зоне. У узорцима уличне прашине PCB-и су одређени у 27% узорака, док је њихово присуство идентификовано у 83% анализираних узорака земљишта. Анализа 120 узорака (60 узорака уличне прашине и 60 узорака земљишта) показала је да су PCB присутни у већем броју узорака земљишта него у узорцима уличне прашине. Имајући у виду да су PCB-и одређени у 16 од 60 анализираних узорака прашине, зависност (корелација) између анализираних узорака земљишта и уличне прашине није испитивана.

#### 4.2.3. Просторна расподела PCB-а у земљишту

Слика 4.2 приказује просторну и сезонску расподелу укупних PCB-а по локацији. Просечне вредности садржаја укупних PCB-а по локацији су израчунате као средње вредности просечних садржаја укупних PCB-а одређених у узорцима уличне прашине узете ближе ("а") и даље ("б") од пута за одређену локацију. Добијене вредности по локацијама коришћене су као улазни подаци за израду карти просторне расподеле једињења од интереса методом инверзних растојања. Имајући у виду, да су укупне концентрације PCB-а одређене на 15 локација града Новог Сада,

концентрациони распон је подељен на шест опсега (<2 ng/g; 2-4 ng/g; 4-6 ng/g; 6-8 ng/g, 8-10 ng/g; >10 ng/g) за "зимске" и "летње" узорке да би се садржаји једињења од интереса могли што лакше поредити сезонски и просторно на илустративном приказу. Просторна расподела укупних РСВ-а у "зимским" и "летњим" узорцима је приказана на слици 4.2 где су концентрације добијених РСВ-а на 15 локација обележене различитим бојама. У испитиваним летњим узорцима земљишта највећа концентрација је одређена у узорку на локацији **12** (13,5 ng/g), узетог са зелене површине у близини аутобуске станице и главне железничке станице, затим на локацији **6** (8,25 ng/g), прикупљеног са травњака поред стамбене зоне. Удаљеност између локација **6** и **12** је око 2 km и обе локације се налазе у близини индустријске зоне у Новом Саду. Потенцијални извори РСВ-а на локацијама **6** и **12** су трансформатори и кондензатори распоређени око ових локација. Концентрациони распон од 2 до 6 ng/g РСВ-а је одређен на локацији **7** (5,52 ng/g, у узорку узетог са травњака у близини цркве) и **11** (4,09 ng/g, узетог из индустријске зоне), потом локације **8** (3,59 ng/g), **2** (3,64 ng/g) и **5** (3,48 ng/g); у узорцима покупљеним са травњака у рекреативној зони. Концентрације испод 2 ng/g су одређене у свим другим испитиваним узорцима земљишта. До сличних резултата су дошли Jiang и сар. [71] који су анализирали присуство 74 РСВ у узорцима земљишта покупљених на путевима и стамбеним зонама Пекинга. У поменутој студији у узорцима земљишта где РСВ-и нису одређени аутори су указали на одсуство потенцијалних извора ових једињења.

Највећа средња вредност концентрације РСВ-а у зимским узорцима је одређена на локацији **11** (12,0 ng/g, у узорку узетог из индустријске зоне) и локацији **8** (10,1 ng/g, у узорку прикупљеном у парку са скејтовима и дечијим игралиштем). Локација **11** се налази у индустријској зони, док локација **8** се налази у близини порушене индустријске зоне. Средња концентрација РСВ-а је одређена на локацији **12** (4,36 ng/g, у узорку који је узет са зелене површине), а концентрације испод 2 ng/g су одређене у осталим анализираним узорцима на локацијама где нема потенцијалних извора ових једињења. Локације **11** и **12** се налазе у близини индустријске зоне, док локација **8** је смешена у близини старе индустријске зоне у Новом Саду.



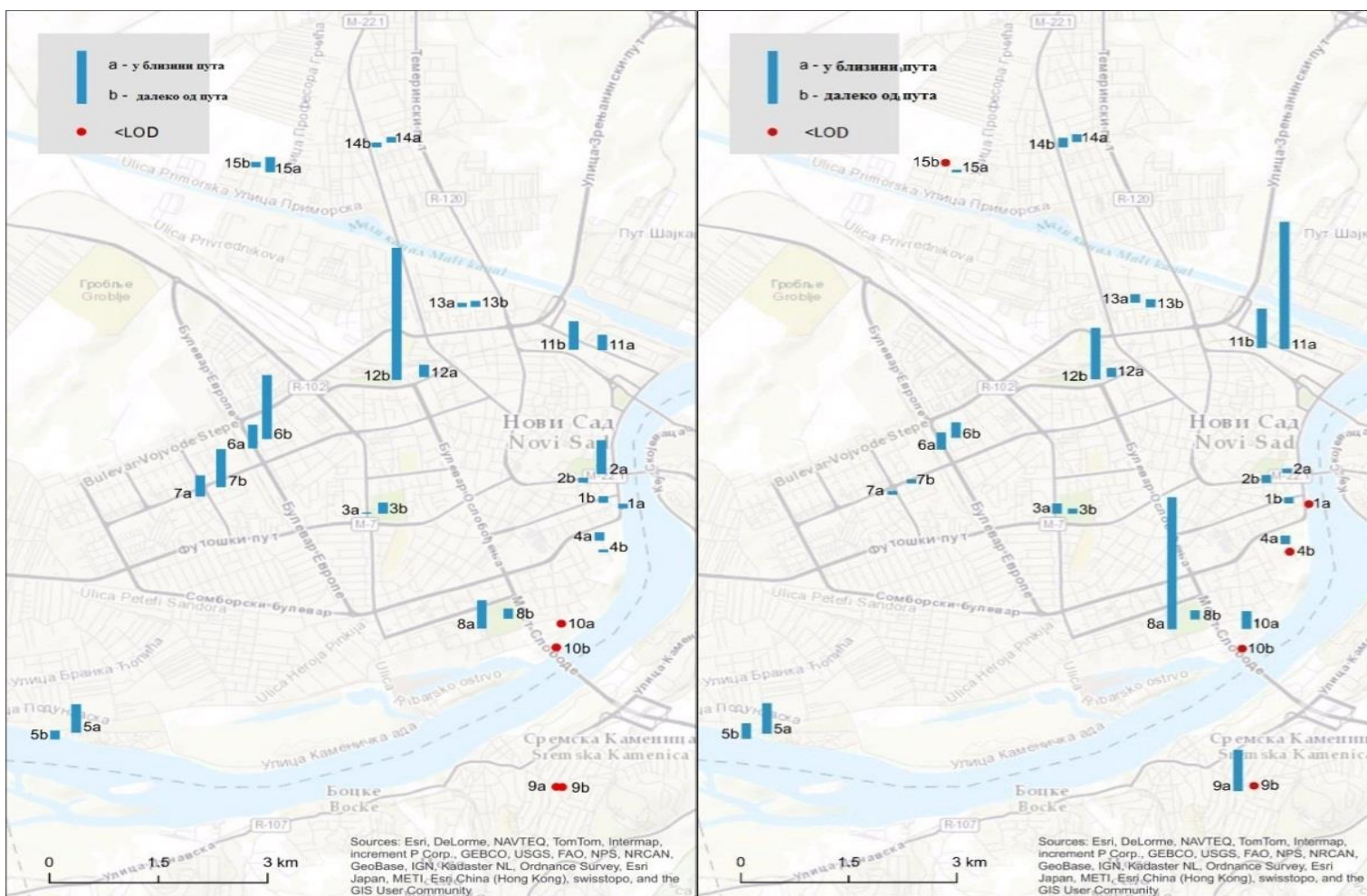
(a)

(б)

Слика 4.2 Просторна расподела РСВ-а (ng/g) у узорцима земљишта (а) летњи (б) зимски узорци

Слика 4.3 представља поређење  $\Sigma^6$  РСВ-а за исте локације, али у зависности да ли су узорци узети ближе (обележен са "а"), или даље од пута (обележен са "б") током "зимске" и "летње" сезоне. Као што се може видети са слике 4.3а концентрације  $\Sigma^6$  РСВ-а су биле већа у узорцима који су узети ближе путу (обележен са "а") на шест локација **2, 4, 5, 8** (рекреативна зона), **14** (школска дворишта) и **15** (индустријска зона) и у узорцима који су узети даље од пута (обележен са "б") на седам локација **1, 3, 6, 7, 11, 12** и **13**. На локацијама **9** и **10** анализирани РСВ-и нису одређени. На слици 4.3 б приказана је променљивост концентрације  $\Sigma^6$  РСВ-а у зависности од мерног места у "зимским" узорцима земљишта. Слика 4.3б указује на веће концентрације  $\Sigma^6$  РСВ-а у узорцима који су узети ближе путу (обележен са "а") на локацијама **3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11** и **15** и у узорцима који су покупљени даље од пута на локацијама **1, 2, 7, 12, 13** и **14**.

Као што је очекивано, на основу добијених резултата може се закључити да је у већем броју зимских узорака узетих ближе пута (обележен са "а") одређена већа концентрација РСВ-а у односу на узорке покупљене даље од пута (обележен са "б"), што указује на депозицију током зимске сезоне у односу на летњу сезону. Добијени резултати су у сагласности са студијом Ružičkove и сар. [10] који су испитивали сезонску расподелу РСВ-а у земљишту различите намене и указали да је акумулација РСВ-а изражена током зиме, а испаравање током лета [10].



а. лето

б. зима

Слика 4.3 Садржај  $\Sigma^6\text{PCRB}$  одређени за узорке земљишта узетих са „а“ и „б“ мерних места на свакој локацији током летње (а) и зимске сезоне (б)

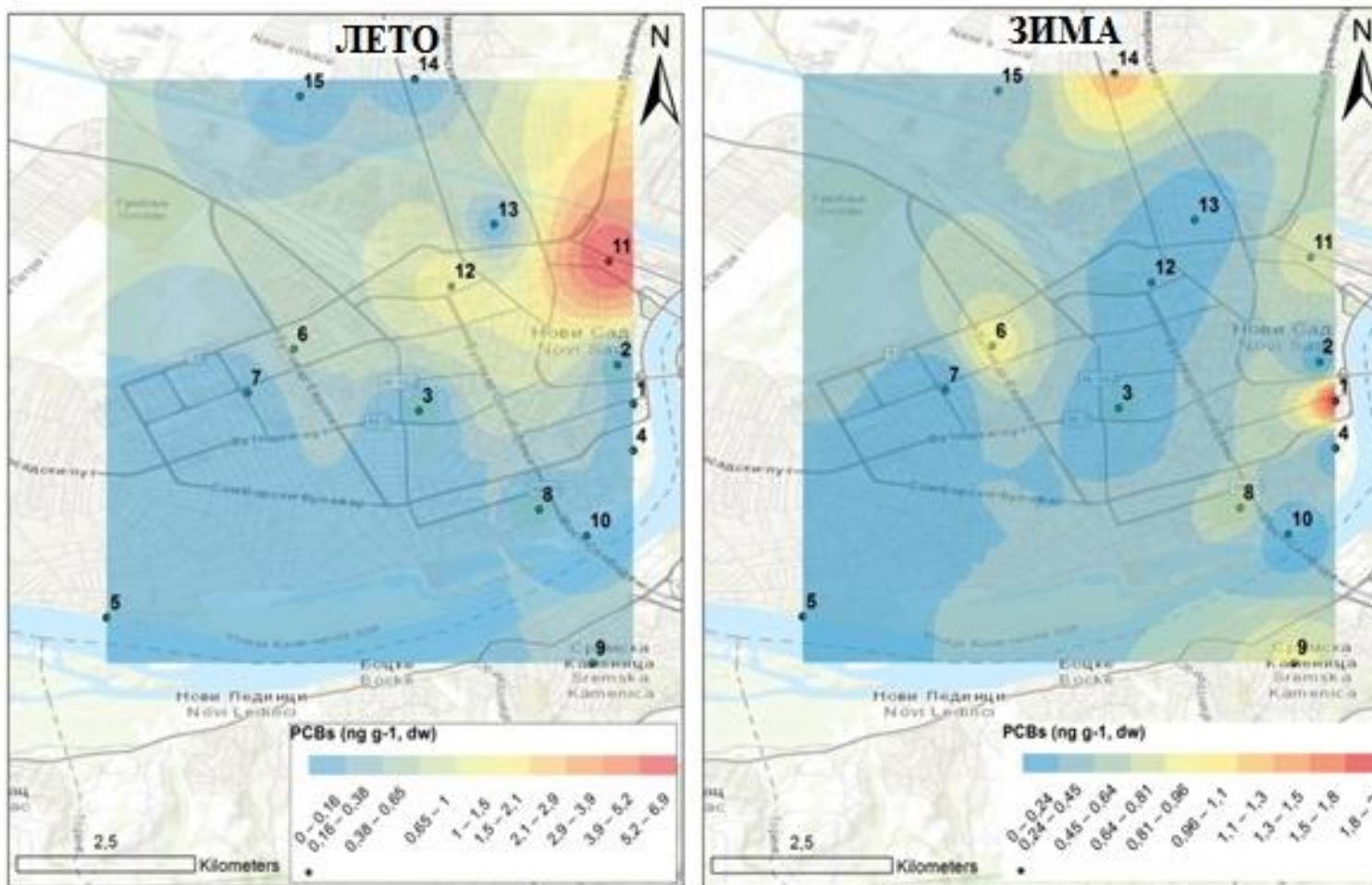
#### 4.2.4. Просторна расподела РСВ-а у уличној прашини

Слика 4.4 приказује просторну и сезонску расподелу укупних РСВ-а по испитиваним локацијама. Просечне вредности садржаја укупних РСВ-а по локацији од интереса су израчунате на основу средњих вредности садржаја РСВ-а одређених у узорцима уличне прашине који су узети ближе "а" и даље од пута "б" за изабрану локацију. Метода инверзних растојања је примењена у циљу просторне и сезонске интерпретације расподеле укупних РСВ-а. Узимајући у обзир резултате укупних концентрација РСВ-а у циљу поузданости расподеле ових једињења између "зимске" и "летње" сезоне, коришћен је еквивалентни број класа (10 класа). У летњим узорцима прашине, од 15 испитиваних локација, укупни РСВ су одређени у четири (**11**, **12**, **6** и **9**). Највећа концентрација укупних РСВ-а је одређена у узорку **11** (6,9 ng/g) из индустријске зоне, у којој се налазе различита складишта која се користе за привредне делатности и млинска индустрија. Такође, укупни РСВ су квантификовани у узорцима узетим поред високо фреквентних саобраћајница на локацијама као што су: **12** (1,2 ng/g, главна аутобуска станица у близини главне железничке станице), **6** (0,41 ng/g, стамбена зона у близини вишелинијског булевара фреквентног саобраћаја) и **9** (0,23 ng/g, близу пута са две траке интензивног саобраћаја).

У "зимским" узорцима уличне прашине РСВ су одређени на седам локација. Највећа концентрација је одређена на локацији **1** (2,04 ng/g) поред разрушеног старог индустријског комплекса са зградама са почетка и средине XX века, и локацији **14** (1,24 ng/g) у стамбеној зони у близини пута са две траке са интензивним саобраћајем. На пет локација (**6**, **9**, **11**, **8**, **15**), концентрација суме РСВ-а се кретала од 0,35 ng/g за северну индустријску зону у којој се налазе складишта и фабрика за производњу сточне хране у субурбаном подручју (локација **15**) до 0,97 ng/g за стамбену зону са фреквентним саобраћајем и вишелинијском булевару (локација **6**). Важно је напоменути да на три локације **6**, **9** и **11**, РСВ су одређени током обе сезоне (зимске и летње). Ове локације се налазе у близини путева са изразито фреквентним саобраћајем, што указује да је саобраћај могући потенцијални извор РСВ-а. До сличних резултата су дошли Chrysikou и сар. [100] који су одредили високе концентрације РСВ-а у амбијенталном ваздуху и уличној прашини у близини путева са фреквентним саобраћајем, тунелима и градским срединама што такође сугерише да је саобраћај могући извор РСВ-а. Такође, Chrysikou и сар. [100] су указали да релативно високе концентрације РСВ-а могу бити и повезане са фреквенцијом саобраћаја и да ниске

амбијенталне температуре утичу на повећану депозицију РСВ-а из гасне фазе на честице. Yang и сар. [101] су анализирали присуство  $\Sigma^9$ РСВ (28, 44, 52, 101, 105, 136, 138, 153,180) у распону од 140 до 3800 ng/g у уличној прашини у градовима Мајнц, Берлин и Хановер. Ови аутори су одредили највеће концентрације РСВ-а у узорцима прашине са аутопутева и путева са изразитом фреквенцијом што указује да транспортне активности (оштећења пнеуматика, као и чађ из мотора) доприноси већој акумулацији уличне прашине, а самим тим и већој акумулацији РСВ-а који се везују за честичну материју.





а. лето

б. зима

Слика 4.4 Просторна и сезонска расподела PCB (ng/g) у уличној прабини

### 4.3. Органохлорни пестициди

#### 4.3.1. Концентрације ОСП-а у земљишту

Од 18 анализираних органохлорних једињења ОСП-а, само је одређен DDT (p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT). Дескриптивна статистика за концентрације p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT и суме DDT одређене у 60 композитних узорака земљишта на територији града Новог Сада је приказана у табели 4.8. Укупна концентрација DDT-а у земљишту се кретала од <LOD до 86,3 ng/g (средња вредности = 7,6 ng/g и медијана = 1,9 ng/g) у "летњим" узорцима и <LOD до 183 ng/g (средња вредности = 15,6 ng/g и медијана = 3,15 ng/g) у "зимским" узорцима. За разлику од садржаја РСВ-а одређених у узорцима земљишта, средња вредност за укупну концентрацију DDT је двоструко већа током зимске него летње сезоне. Међутим, резултат упареног t-теста је показао да не постоји статистички значајна разлика у концентрацијама укупног DDT-а између анализираних сезона. Највећи допринос укупном DDT-у даје p,p'-DDE (45%), потом p,p'-DDD (25%) и p,p'-DDT (6,5%) у "летњим" узорцима земљишта, док је заступљеност била 62%, 30% и 1,2% у зимским узорцима земљишта, редом. Присуство p,p'-DDE одређено у већим концентрацијама у односу на остале анализиране DDT-е указује на аеробну деградацију p,p'-DDT у анализираном земљишту или транспорт на велике удаљености p,p'-DDE као последица трансформације p,p'-DDT након ослобађања у атмосферу [102]. Наиме, до биодеградације p,p'-DDT до p,p'-DDE може доћи под аеробним условима или до p,p'-DDD при анаеробним условима [102]. p,p'-DDT и његови метаболити су стабилни у земљишту тако што су чврсто везани се за честице земљишта [103]. С обзиром да је концентрациони однос p,p'-DDT/ p,p'-DDE+p,p'-DDD који се користи за одређивање историје уноса [6, 105, 106] ових једињења у узорцима од интереса нижи од 1, тј. присуство p,p'-DDT у свим испитиваним узорцима је од раније тј. указује на стари унос.

**Табела 4.8** Основни статистички показатељи за појединачне и укупне концентрације DDT одрађених у узорцима земљишта у Новом Саду

Једињење	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	SD	RSD, %
Сви испитивани узорци (n=60)						
p,p`-DDE	<LOD	172,01	8,81	1,34	26,14	297
p,p`-DDD	<LOD	33,88	1,81	0,58	4,66	257
p,p`-DDT	<LOD	47,99	0,96	<LOD	6,21	650
DDT	<LOD	182,32	<b>11,58</b>	2,53	29,40	254
"Летњи" узорци земљишта (n=30)						
p,p`-DDE	<LOD	37,40	3,99	0,74	8,34	209
p,p`-DDD	<LOD	33,88	1,80	0,33	6,13	341
p,p`-DDT	<LOD	47,99	1,79	<LOD	8,75	490
DDT	<LOD	86,25	<b>7,57</b>	1,87	17,75	234
"Зимски" узорци земљишта (n=30)						
p,p`-DDE	<LOD	172,01	13,63	1,98	35,67	262
p,p`-DDD	<LOD	10,31	1,83	0,77	2,56	140
p,p`-DDT	<LOD	2,75	0,12	<LOD	0,53	424
DDT	<LOD	182,32	<b>15,59</b>	3,15	37,56	241

На основу доступних литературних података у табели 4.9. приказан је концентрациони распон и средње вредности укупних DDT-а одређени у различитим типовима земљишта. Средња вредност укупних DDT одређена у оквиру овог рада за све испитиване узорке је 11,6 ng/g и нижа је него у:

- урбаном земљишту из Румуније (опсег 4,4-79 ng/g, средња вредност = 19,90 ng/g) [102] и,
- обрадивом земљишту у Европи (опсег 2,04-28,20 ng/g средња вредност = 12,19 ng/g) [104].

Табела 4.9 Средња вредност и опсег DDT у узорцима земљишта, ng/g

Регион	Намена земљишта	Опсег	Средња вредност, ng/g	Референце
Нови Сад, Србија (n=60)	Урбано	<LOD-183	11,6	Овај рад
Нови Сад, Србија (n=5)	Урбано	<0,1-10,40	7,76	[8]
Молдавија, Румунија (n=16)	Далеко од путева	4,4-79	19,90	[103]
Европа (n=39)	Обрадиво	4,0–1018,3	113,70	[104]
Европа (n=22)	Травњак	2,04–28,20	12,19	[104]
Румунија (n=17)	Рурално и урбано	nd–889	191	[105]
Румунија (n=10)	Различите локације са антропогеном активношћу	nd–889	300	[105]
Наушера дистрикт, Пакистан (n=28)	Урбано, индустријско, пољопривредно	1,4-60	20	[4]
Катманду(n=39), Покхара, Непал (n=21)	Урбано, индустријско, пољопривредно	0,01-6,48 0,01-0,72	0,67 0,16	[97]

n- број узорака

Концентрације укупних DDT-а у узорцима земљишта из различитих функционалних зона града Новог Сада приказане су у табели 4.10. Средња вредност укупних DDT у свим испитиваним узорцима у индустријској зони је износила 7,2 ng/g, у рекреативној зона 10,6 ng/g, у стамбеној зони 16,9 ng/g, док је у школским двориштима била 11,4 ng/g. Највећа варијабилност DDT (309%RSD) је израчуната за узорке узете у стамбеној зони, а најмања за узорке покупљене из школских дворишта (106%RSD). Према ANOVA резултатима не постоје значајне разлику између средњих вредности укупних концентрација DDT-а у узорцима земљишта између функционалних зона нити између сезона.

Табела 4.10 Основни статистички показатељи за појединачне и укупне концентрације DDT одређених у узорцима земљишта у Новом Саду

Једињење	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	SD	RSD %
Индустриска зона, сви испитивани узорци (n=8)						
p,p`-DDE	<LOD	46,24	6,22	0,63	16,17	260
p,p`-DDD	<LOD	1,65	0,47	0,35	0,57	119
p,p`-DDT	<LOD	3,11	0,51	<LOD	1,10	216
DDT	<LOD	47,71	<b>7,21</b>	1,47	16,40	228
Индустриска зона, "летњи" узорци земљишта (n=4)						
p,p`-DDE	<LOD	1,01	0,57	0,64	0,50	87
p,p`-DDD	<LOD	0,92	0,32	0,18	0,42	133
p,p`-DDT	<LOD	3,11	0,78	<LOD	1,55	200
DDT	0,61	3,11	1,67	1,47	1,10	66
Индустриска зона, "зимски" узорци земљишта (n=4)						
p,p`-DDE	<LOD	46,24	11,87	0,63	22,91	193
p,p`-DDD	<LOD	1,65	0,63	0,44	0,71	112
p,p`-DDT	<LOD	0,98	0,25	<LOD	0,49	200
DDT	<LOD	47,71	12,75	1,64	23,33	183
Рекреативна зона, сви испитивани узорци (n=24)						
p,p`-DDE	<LOD	96,92	7,59	1,09	20,62	272
p,p`-DDD	<LOD	4,66	0,74	0,55	1,01	136
p,p`-DDT	<LOD	47,99	2,22	<LOD	9,78	441
DDT	<LOD	101,59	<b>10,55</b>	1,76	26,08	247
Рекреативна зона, "летњи" узорци земљишта (n=12)						
p,p`-DDE	<LOD	37,40	5,33	0,77	11,09	208
p,p`-DDD	<LOD	1,94	0,63	0,46	0,71	112
p,p`-DDT	<LOD	47,99	4,21	<LOD	13,81	328
DDT	<LOD	86,25	<b>10,17</b>	1,34	24,53	241
Рекреативна зона, "зимски" узорци земљишта (n=12)						
p,p`-DDE	<LOD	96,92	9,85	1,57	27,47	279
p,p`-DDD	<LOD	4,66	0,85	0,56	1,27	149

Наставак табеле 4.10

p,p`-DDT	<LOD	2,75	0,23	<LOD	0,79	346
DDT	<LOD	101,59	10,94	1,86	28,65	262
Стамбена зона, сви испитивани узорци (n=12)						
p,p`-DDE	<LOD	172,01	15,50	1,18	49,30	318
p,p`-DDD	<LOD	10,31	1,35	0,53	2,85	212
p,p`-DDT	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDT	<LOD	182,32	<b>16,85</b>	1,64	52,13	309
Стамбена зона, "летњи" узорци земљишта (n=6)						
p,p`-DDE	<LOD	2,23	0,76	0,37	0,93	123
p,p`-DDD	<LOD	0,82	0,33	0,28	0,33	99
p,p`-DDT	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDT	<LOD	3,06	1,09	1,09	1,25	115
Стамбена зона, "зимски" узорци земљишта (n=6)						
p,p`-DDE	0,39	172,01	30,25	2,24	69,46	230
p,p`-DDD	0,34	10,31	2,36	0,91	3,91	165
p,p`-DDT	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDT	0,86	182,32	32,61	3,15	73,36	225
Школска дворишта, сви испитивани узорци (n=16)						
p,p`-DDE	<LOD	32,80	6,91	3,44	9,24	134
p,p`-DDD	<LOD	33,88	4,44	2,15	8,20	185
p,p`-DDT	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDT	0,54	47,97	<b>11,35</b>	5,02	14,32	126
Школска дворишта, "летњи" узорци земљишта (n=8)						
p,p`-DDE	<LOD	23,51	6,11	3,18	8,37	137
p,p`-DDD	<LOD	33,88	5,38	0,98	11,60	216
p,p`-DDT	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDT	0,54	47,97	11,49	4,12	16,51	144
Школска дворишта, "зимски" узорци земљишта (n=8)						
p,p`-DDE	<LOD	32,80	7,71	4,67	10,55	137
p,p`-DDD	0,62	8,43	3,50	2,57	2,74	78

p,p'-DDT	<LOD	<LOD	-	-	-	-
DDT	2,02	41,23	11,21	6,61	12,91	115

#### 4.3.2. Концентрације ОСП-а у уличној прашини

У узорцима уличне прашине, као и у узорцима земљишта DDT-и су једини одређени ОСП-и. Дескриптивна статистика за концентрације p,p'-DDE, p,p'-DDD, p,p'-DDT и суме DDT одређених у 60 композитних узорака уличне прашине на територији града Новог Сада је приказана у табели 4.11. Укупна концентрација DDT у летњем периоду кретала се од <LOD до 34,7 ng/g (средња вредност= 6,2 ng/g и медијана = 1,4 ng/g), и од <LOD до 50,5 ng/g у зимском периоду (средња вредност= 7,1 ng/g и медијана = 2,0 ng/g). Резултат упареног t-теста је показао да не постоји статистички значајна разлика у концентрацијама DDT-а између сезона. Укупне DDT концентрације у свим испитиваним узорцима (N=60) су се кретале од <LOD до 50,5 ng/g (средња вредност = 6,63 ng/g and медијана = 1,74 ng/g). Добијене вредности DDT у анализираним узорцима биле су у опсегу вредности узорака прашине покупљених дуж реке Инд у Пакистану од 0,6 до 62 ng/g [16]. Медијана укупних DDT одређених у уличној прашини је 1,74 ng/g, и нижа је од вредности медијане за DDT у земљишту из Пекинга (Кина) (9,46 ng/g) [12]. Од испитиваних DDT-а у узорцима уличне прашине највећи удео има p, p'-DDE 52% (47%) и p,p'-DDD 29% (15%) оба типа узорака (зимски и летњи). У свим испитиваним узорцима, допринос p,p'-DDT износи 2,5% у зимским и 8,1% у летњим узорцима. Већа концентрација p,p'-DDE у односу на p,p'-DDT може бити последица трансформације p,p'-DDT у p,p'-DDE услед UV радијације током атмосферског транспорта. Концентрациони однос p,p'-DDT/p,p'-(DDE+DDD) који се користи у процени атмосферског транспорта пестицида [106] за све испитиване узорке био мањи од 1, и указао је на старо оптерећење прашине са p,p'-DDT тј. његову акумулацију услед микробиолошке деградације p,p'-DDT.

**Табела 4.11** Дескриптивна статистика за појединачне и укупне концентрације DDT одрађених у узорцима уличне прашице у Новом Саду

Једињење	Мин, ng/g	Мах, ng/g	Средња вредност, ng/g	Медијана, ng/g	RSD%
Сви испитивани узорци (n=60)					
p,p`-DDE	<LOD	22,4	2,86	1,29	151
p,p`-DDD	<LOD	44	2,60	0,35	292
p,p`-DDT	<LOD	20,7	1,17	<LOD	314
DDT	<LOD	50,5	<b>6,63</b>	<b>1,74</b>	169
"Летњи" узорци земљишта (n=30)					
p,p`-DDE	<LOD	16,9	2,79	1,15	155
p,p`-DDD	<LOD	9,20	1,38	0,33	186
p,p`-DDT	<LOD	20,7	2,0	<LOD	239
DDT	<LOD	34,7	<b>6,17</b>	<b>1,41</b>	164
"Зимски" узорци земљишта (n=30)					
p,p`-DDE	<LOD	22,4	2,92	1,63	149
p,p`-DDD	<LOD	44	3,83	0,35	271
p,p`-DDT	<LOD	9,74	0,34	<LOD	530
DDT	<LOD	50,5	<b>7,08</b>	<b>2,04</b>	175

Концентрације DDT у узорцима уличне прашице из различитих функционалних подручја у Новом Саду приказане су у табели 4.12. Учесталост присуства DDT-а у узорцима уличне прашице/земљишту била је: 92% (83%) узорака покупљених из стамбене зоне, 94% (100%) (школска дворишта), 50% (88%) (индустријска зона) и 63% (71%) (рекреативна зона). Нису уочене значајне разлике у уделу измерених концентрација DDT-а између узорака уличне прашице и земљишта.

У табели 4.12 приказане су средње вредности DDT-а за све анализиране узорке уличне прашице по функционалним зонама. Средње вредности измерених концентрација укупних DDT-а за узорке покупљене у школским двориштима, рекреативној и стамбеној зони биле су сличне, око 7 ng/g, док средња вредности измерених концентрација укупних DDT-а у индустријској зони је значајно нижа - око 9 пута нижа (0,80 ng/g). Највећа варијабилност DDT (182%RSD) је израчуната за рекреативну зону, док је варијабилност у школским двориштима, индустријској и



стамбеној зони износила око 140% RSD. Према ANOVA резултатима не постоје значајне разлике између средњих вредности измерених концентрација DDT-а између функционалних зона нити између сезона.

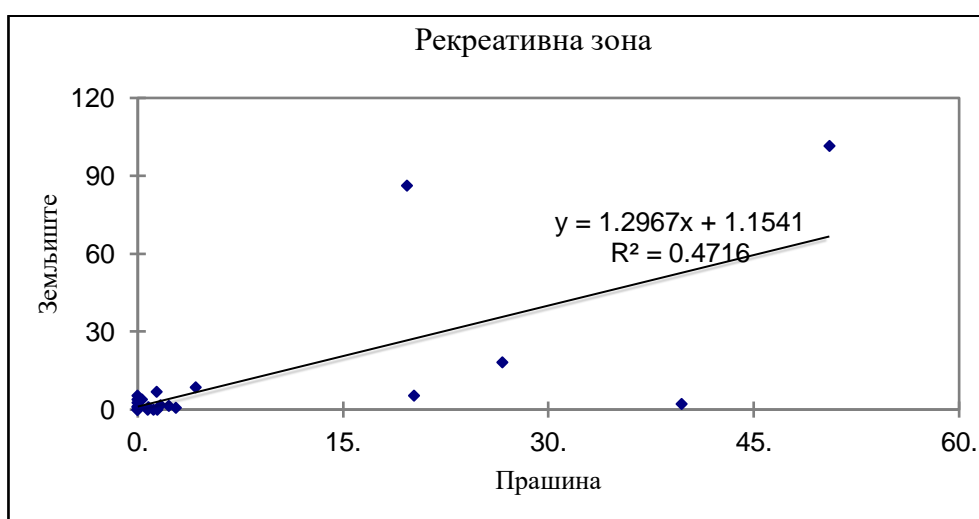
Табела 4.12 Концентрације DDT-а у уличној прабини различитих функционалних зона

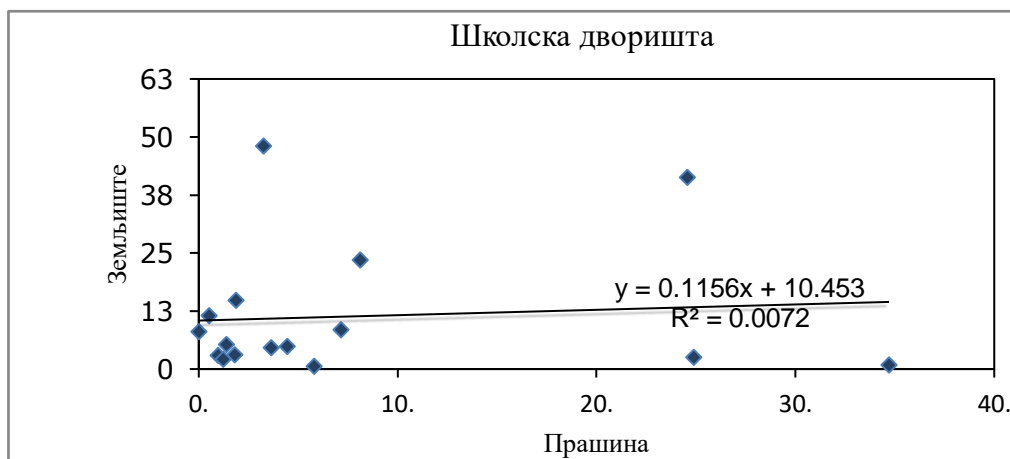
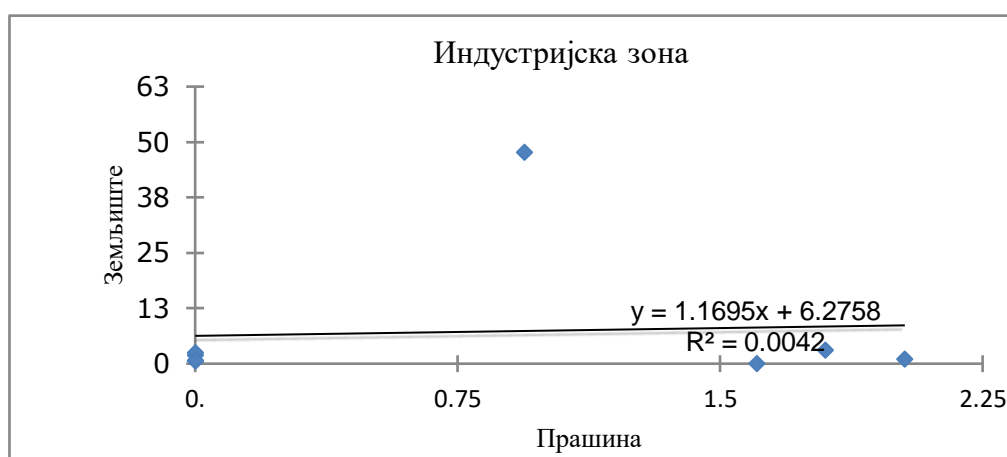
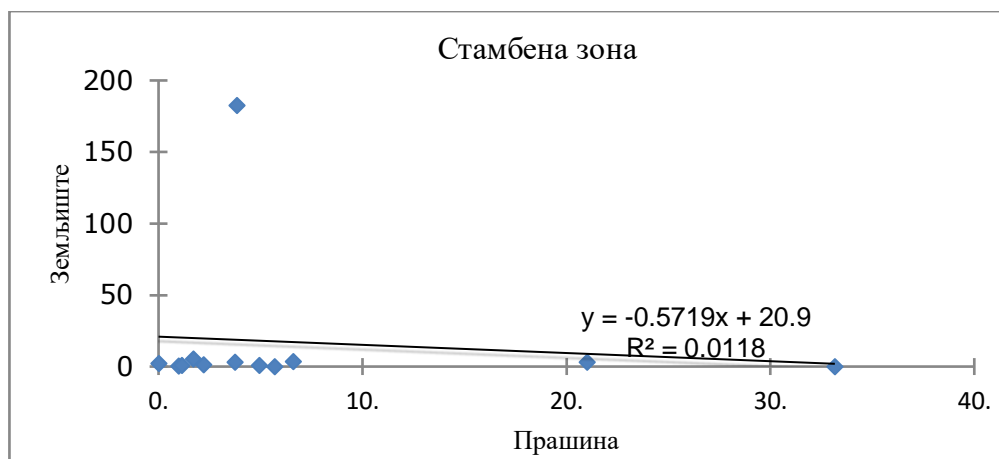
Зона		Сви испитивани узорци				Летњи узорци				Зимски узорци			
		p,p`-DDE	p,p`-DDD	p,p`-DDT	DDT	p,p`-DDE	p,p`-DDD	p,p`-DDT	DDTs	p,p`-DDE	p,p`-DDD	p,p`-DDT	DDT
Индустријска зона	Опсег	<LOD-1,60	<LOD-0,86	<LOD	<LOD-2,03-	<LOD-1,39	<LOD-0,86	<LOD	<LOD-2,03	<LOD-1,60	-	-	<LOD-1,60
	Средња вредност	0,64	0,16	-	<b>0,80</b>	0,64	0,32	-	0,96	0,64	-	-	0,64
	Медијана	0,47	<LOD	-	0,47	0,58	0,21	-	0,90	0,47	-	-	0,47
	RSD%	111	200	-	114	116	129	-	116	123	-	-	123
Рекреативна зона	Опсег	<LOD-13,5	<LOD-44,0	<LOD-10,7	<LOD-50,5	<LOD-13,5	<LOD-8,73	<LOD-10,7	<LOD-26,6	<LOD-8,94	<LOD-44,0	<LOD-9,74	<LOD-50,5
	Средња вредност	2,56	3,92	1,10	<b>7,58</b>	2,49	1,08	1,39	4,96	2,64	6,75	0,81	10,2
	Медијана	1,13	<LOD	<LOD	1,25	0,79	0,11	<LOD	0,94	1,51	<LOD	<LOD	1,97
	RSD%	139	283	278	182	168	234	244	180	114	226	346	170
Стамбена зона	Опсег	<LOD-16,9	<LOD-9,20	<LOD-9,46	<LOD-33,2	<LOD-16,9	<LOD-9,20	<LOD-9,46	<LOD-33,2	<LOD-6,19	<LOD-1,34	<LOD-0,31	<LOD-3,58
	Средња вредност	3,56	1,80	1,72	<b>7,08</b>	4,56	3,03	3,38	11,0	2,56	0,58	0,05	3,20
	Медијана	2,30	0,59	<LOD	3,79	2,57	0,83	1,91	5,31	2,04	0,50	<LOD	2,97
	RSD%	129	165	185	140	138	130	116	121	84	98	245	62
Школска дворишта	Опсег	<LOD-22,4	<LOD-20,7	<LOD-13,1	<LOD-34,7	<LOD-16,7	<LOD-4,83	<LOD-13,1	<LOD-34,7	<LOD-22,4	<LOD-20,7	<LOD	<LOD-24,9
	Средња вредност	4,51	2,45	0,82	<b>7,78</b>	4,26	1,11	1,64	7,01	4,76	3,78	<LOD	8,55
	Медијана	2,46	1,0	<LOD	3,46	2,29	0,46	<LOD	2,54	2,89	1,64	<LOD	4,04
	RSD%	139	206	400	136	128	149	283	164	154	182	-	119

Имајући у виду да су РСВ-и одређени у 16 од 60 анализираних узорака прашине, регресиона анализа је урађена само за DDT у циљу одређивања зависности између концентрација DDT-а у узорцима земљишта и уличне прашине. Коefицијенти корелације између концентрације DDT-а одређених у узорцима земљишта и уличне прашине за различите функционалне области су приказане у табели 4.13. Као што се из табеле 4.13 и слике 4.5 може уочити вредности коefицијента корелације за стамбену, индустријску, рекреативну зону и школска дворишта износи  $R^2=0,0118, 0,0042, 0,4716$  и  $0,0072$ , редом. На основу добијених вредности коefицијента корелације може се уочити једино међузависност између укупних концентрација DDT-а у узорцима земљишта и уличне прашине за рекреативну зону ( $p<0,05$ ) тј. добијени резултати указују да су концентрације DDT-а у узорцима земљишта и уличне прашине значајно повезане у рекреативној зони ( $p<0,05$ ).

**Табела 4.13** Коefицијент корелације између садржаја DDT-а узорака земљишта и уличне прашине

Функционална зона	R	R <sup>2</sup>	Стандардна грешка	F	p
Рекреативна зона	0,687	0,472	19,793	18,739	0,000
Стамбена зона	0,109	0,012	54,354	0,119	0,737
Индустријска зона	0,065	0,004	17,674	0,025	0,879
Школска дворишта	0,085	0,007	14,765	0,102	0,754





Слика 4.5 Регресиона анализа DDT-а између узорака земљишта и уличне прашине за различите функционалне зоне, за  $p < 0,05$

### 4.3.3. Просторна расподела DDT-а у земљишту

Метода инверзних растојања (IDW) је коришћена за илустративни приказ концентрација укупних DDT-а на испитиваним локацијама током зимске и летње сезоне (слика 4.6). Приликом израде IDW карти исти концентрациони опсези (<LOD-5 ng/g; 5-20 ng/g; 20-50 ng/g; 50-100 ng/g) су коришћени за зимске и летње узорке земљишта како би се карте могле поредити просторно и сезонски.

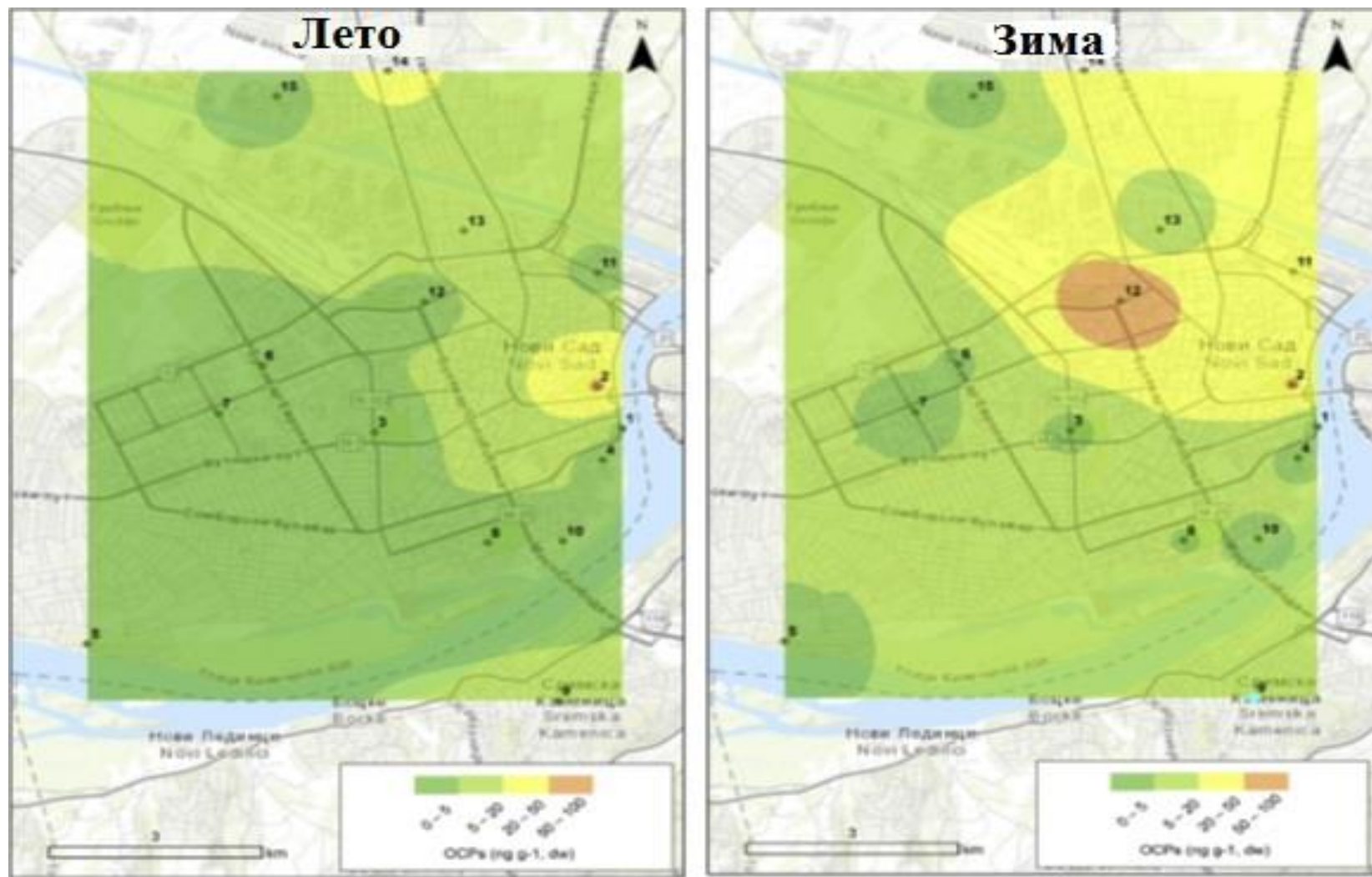
Највећа концентрација DDT-а у летњим узорцима земљишта (слика 4.6а) измерена је на локацијама:

- **2** (52,3 ng/g) парк у ужем центру града, у близини дома здравља;
- **14** (24,4 ng/g) школска дворишта, у близини болнице и вртића и
- **13** (13,3 ng/g) стамбена зона са интензивним саобраћајем.

Највећа концентрација DDT-а у зимским узорцима земљишта (слика 4.6б) измерена је на локацијама:

- **12** зелена површина у близини аутобуске и железничке станице (92,9 ng/g);
- **2** (51,8 ng/g) и
- **14** (26,3 ng/g).

Узорци узети са локација **2** и **14** имају веће концентрације DDT-а у обе сезоне. Локације **2** и **14** налазе се у близини дома здравља, што може бити резултат присуства DDT у узорцима земљишта као последица коришћења DDT-а у Србији у јавном здравству до 1994. [107]. У поређењу са концентрацијама овог једињења одређеног на другим локацијама током обе сезоне концентрација DDT-а је била испод дозвољене вредности 10 ng/g.



а. лето

б. зима

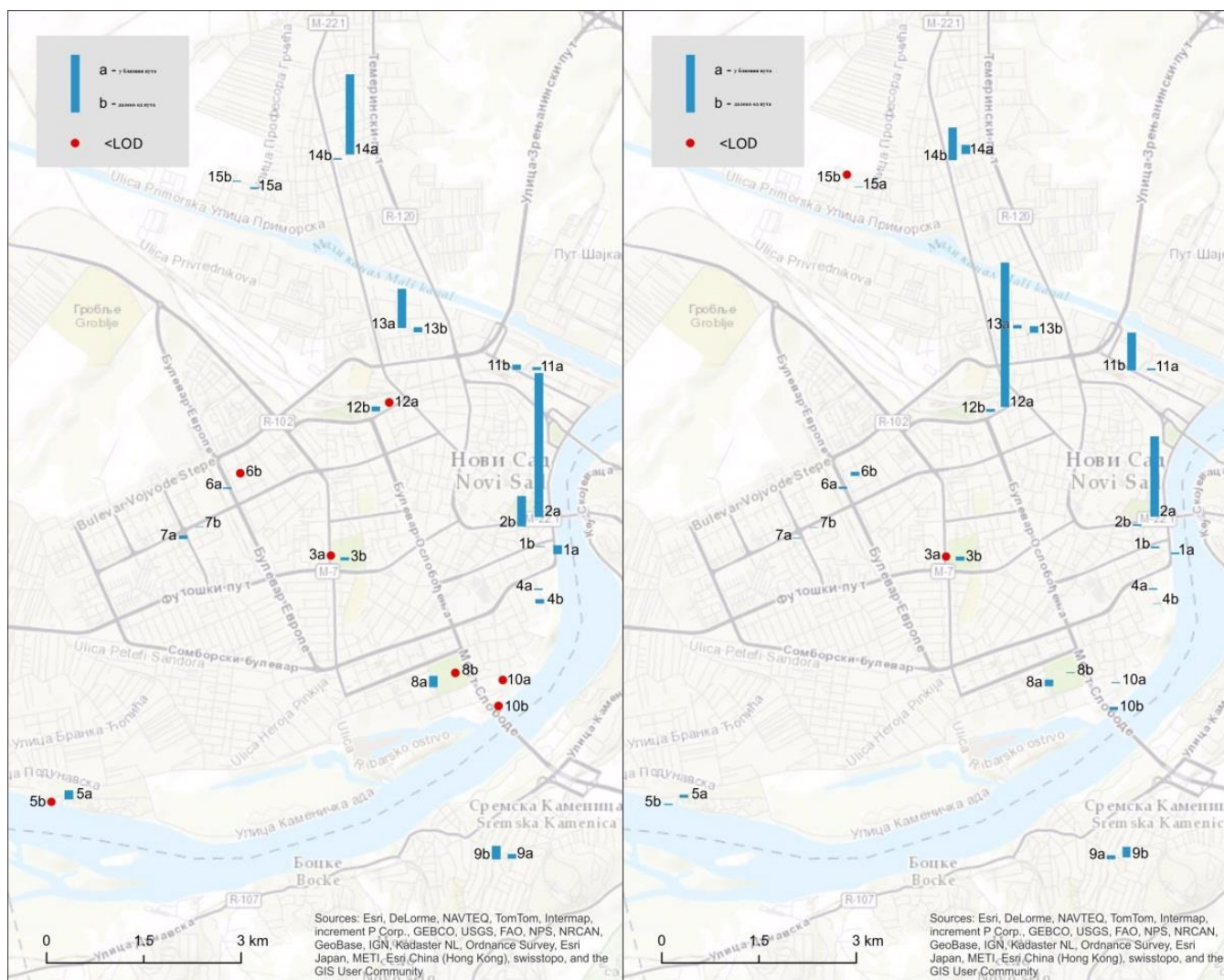
Слика 4.6. Просторна расподела DDT у узорцима земљишта по локацији

Како су композитни узорци земљишта узети на свакој локацији ближе (обележен са "а") и даље од пута (обележен са "б"), процена утицаја саобраћаја на укупне концентрације DDT-а у зимским и летњим узорцима је приказана на слици 4.7.

Као што се може видети са слике 4.7а на десет локација (1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 13, 14 и 15) укупна концентрација DDT-а је била већа у узорцима који су узети ближе пута (обележен са "а") што указује да током лета услед повећане концентрације честичних материја, расте концентрација DDT-а. На локацијама **3, 4** (рекреативна зона), **12** (стамбена зона) и **11** (индустријска зона) концентрације DDT-а су била веће у узорцима узетим даље од пута (обележен са "б"), док на локацији **10** DDT-и није одређен.

Променљивост концентрације DDT-а у "зимским" узорцима земљишта је приказана на слици 4.7б. На седам локација (2, 4, 5, 7, 8, 12 и 15) концентрација DDT-а је била већа у узорцима који су узети ближе пута (обележен са "а"), док на локацијама **3, 10** (рекреативна зона), **6** (стамбена зона), **11** (индустријска зона) и **1, 9, 13, 14** (школска дворишта), концентрација DDT-а је била већа у узорцима узетим даље од пута (обележен са "б") (слика 4.7б). Додатно, подједнак број узорака који су узети поред и даље пута са одређеном концентрацијом DDT-а током зимске сезоне, може бити последица повећане концентрације честица у ваздуху у односу на летњи период, с обзиром да током зимског периода честице у ваздух потичу и од грејања за разлику од летњег периода где су главни извори честица у ваздуху процеси сагоревања горива у моторима са унутрашњим сагоревањем тј. честице присутне у издувним гасовима возила.

На основу слике 4.7 може се уочити већа концентрација DDT-а у узорцима ближе пута (обележен са "а") током летњег периода, а у зимском периоду у узорцима узетим даље од пута (обележен са "б"). Веће концентрације DDT-а у узорцима узетим даље од пута током зиме у односу на лето у складу су са студијом Ружичкова и сар. [10] који су указали да током зиме земљиште задржава веће концентрације DDT-а с обзиром да DDT-а-и има мали напон паре и углавном се везују за честице земљишта.



а. лето

б. зима

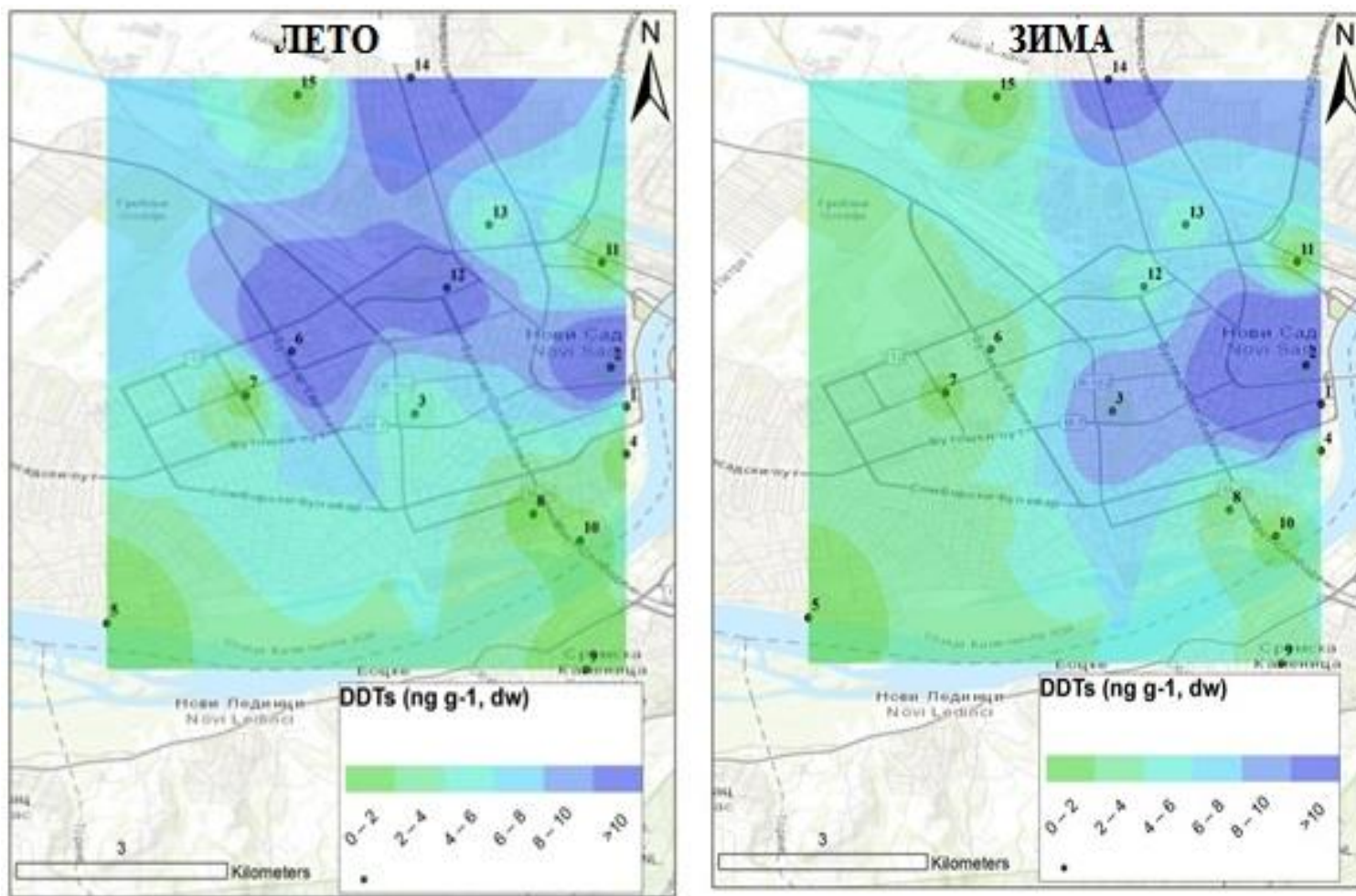
Слика 4.7 Сума DDT-а одређених у узорцима земљишта на мерним местима „а“ и „б“ за сваку локацију



#### 4.3.4. Просторна расподела DDT-а у уличној прашини

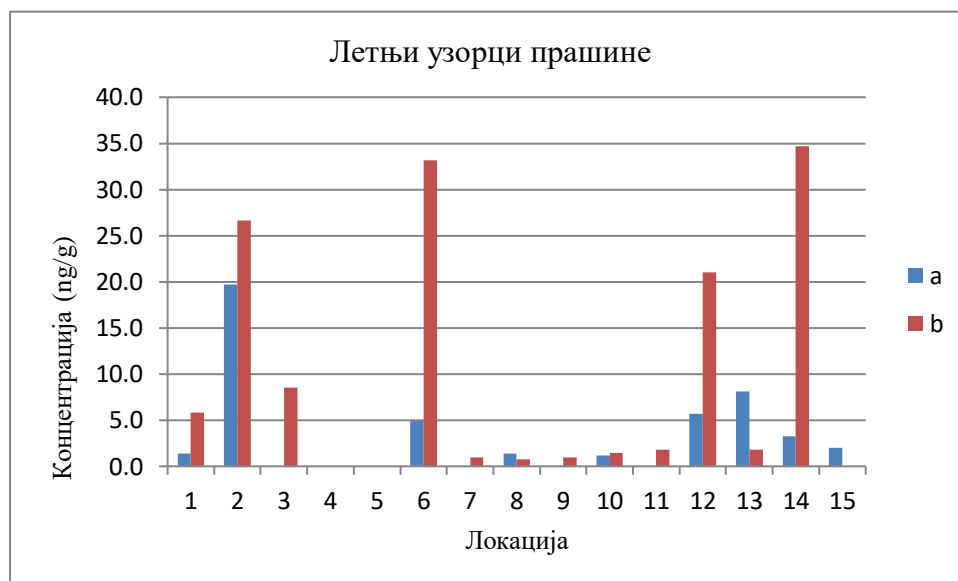
Укупне концентрације DDT-а по локацији представљају улазне податке за илустративни приказ просторне и сезонске расподеле овог једињења методом инверзних растојања (слика 4.8). Током обе сезоне највећа концентрација DDT (45,1 ng/g) је измерена на локацији **2**, 45,1 ng/g у зимским узорцима, а у летњим узорцима 23,2 ng/g. Локација **2** је зелени парк у близини дома здравља, окружен високим дрвећем и оградом од грмља. Присуство DDT на локација **2** може бити последица раније употребе DDT за контролу комараца, привенствено прскањем земљишта [108]. Сличан резултат је добијен од Cheng и сар. [12] који су упоредили укупне концентрације DDT-а између четири зоне и одредили веће концентрације DDT-а у парку у односу на концентрације DDT-а у земљишту узоркованом, у индустријској зони, на фарми и стамбеној зони. Такође, високе концентрације DDT су уочене на локацији **14** током обе сезоне: 19 ng/g одређено је у "летњим" и 12,6 ng/g у "зимским" узорцима узетим у близини болнице и вртића. Последица ових већих концентрација DDT на локацији **14**, може се повезати са његовом ранијом употребом у јавном здравству у Србији до 1994. године [107].

Већа концентрација DDT-а примећена је у "летњим" узорцима уличне прашине на следећим локацијама: локацији **6** (19,1 ng/g) и локацији **12** (13,4 ng/g), док је у "зимским" узорцима уличне прашине на локацији **1** (налази се у близини путева са веома интензивним саобраћајем) измерена концентрација DDT износила 13,1 ng/g. Концентрације испод 5 ng/g одређене су у преосталим испитиваним узорцима уличне прашине.



Слика 4.8 Просторна и сезонска расподела DDT (ng/g) у узорцима уличне прашине: (а) лето, (б) зима

Укупне концентрације DDT-а одређене у узорцима прашине ближе "а" и даље од пута "б" током летње сезоне приказане су на слици 4.9. Веће концентрације DDT-а су измерене у узорцима даље од пута (обележен са "б") на 12 локација (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 9, 10, 11, 12, 14 и 15) и само на три локације (8, 13 и 15) у узорцима узетим ближе пута (обележених са „а“). Концентрација укупних DDT-а у анализираним узорцима је била испод LOD у 40% узорака прашине узоркованих ближе пута (обележен са "а") и у 20% узорака узетих даље од пута (обележен са „б“).



**Слика 4.9** Укупне концентрације DDT-а одређене на мерним местима "а" и "б" у летњим узорцима прашине

У "зимским" узорцима уличне прашине на пет локација (2, 6, 7, 8, 9) концентрације DDT-а су биле веће у узорцима ближе пута (обележених са „а“), док на преосталих десет локација (1, 3, 4, 5, 10, 11, 12, 13, 14 и 15) концентрације су биле веће у узорцима покупљеним даље од пута (обележених са "б") (слика 4.10).



**Слика 4.10** Укупне концентрације DDT-а одређене на мерним местима "а" и "б" у зимским узорцима прашине

За разлику од узорака земљишта код којих је током летње сезоне одређена већа концентрација DDT-а у узорцима узетих ближе пута (обележен са "а"), у узорцима прашине узетим даље од пута (обележен са "б") је одређена већа концентрација DDT-а током обе сезоне. Добијени резултати указују да земљиште јаче везује и задржава DDT-и у односу на прашину што је у складу са резултатима Ружичкове и сар. [10].

#### 4.4. Резултати PCA и CA

Физичко-хемијске особине анализираних узорака земљишта ( $n=60$ ) и уличне прашине ( $n=60$ ) су приказани у прилогу. Садржај органске материје (ОМ) у испитиваним узорцима земљишта је био у распону од 0,2 до 5,7% (средње вредности - 2,93%) што указује да је анализирано земљиште слабо до умерено обогаћено органском материјом [73]. Измерене вредности рН земљишта су се кретали у интервалу од 7,2 до 8,9 (средње вредности 7,8) што указује на базне услове.

Зависност између анализираних физичко-хемијских особина земљишта (садржај органске материје и рН) и измерених концентрација РСВ-а (101, 138, 153 и 180) и DDT-а (p,p`-DDE, p,p`-DDD и p,p`-DDT) одређена је применом анализе главних компоненти. РСВ 28, 52 и ОСП-и који нису идентификовани у анализираним узорцима нису узети за PCA анализу, зато што је концентрација на свим мерним местима испод границе детекције, и стога би варијанса била једнака нули.

Пре примене PCA анализе, повезаност између концентрација РСВ-а, DDT-а и физичко-хемијских особина земљишта (садржај органске материје, рН, садржај глине, песка и праха) је израчуната помоћу Пирсоновог коефицијента корелације (табела 4.14). Добијени резултати су указали на значајну корелацију између испитиваних једињења са рН земљишта/прашине и садржајем органске материје, док повезаност између садржаја песка, праха и глине са концентрацијама РСВ-а/DDT-а у испитиваним узорцима није уочена. Због тога, садржај песка, праха и глине није коришћен даље у PCA анализи.

На основу резултата Кајзер-Мајер-Олкину и Бартлетовог тесту сферичности, PCA је примењена као одговарајућа алатка за спровођене мултиваријационе анализе скупа података.

Табела 4.14 Пирсонов коефицијент корелације између променљивих

Једињење	PCB 101	PCB 153	PCB 138	PCB 180	p,p'- DDE	p,p'- DDD	p,p'- DDT	OM	pH	Саджај песка %	Садржај праха %	Садржај глине %
PCB 101	1	0,217	<b>0,416**</b>	<b>0,266*</b>	0,034	0,023	0,174	-0,049	-0,022	0,072	-0,007	0,022
PCB 153	0,217	1	<b>0,495**</b>	<b>0,750**</b>	0,246	0,052	<b>0,280*</b>	0,074	-0,176	0,029	-0,030	-0,036
PCB 138	<b>0,416**</b>	<b>0,495**</b>	1	<b>0,428**</b>	0,215	0,181	0,098	0,018	-0,188	-0,095	0,066	0,073
PCB180	<b>0,266*</b>	<b>0,750**</b>	<b>0,428**</b>	1	0,211	0,029	<b>0,290*</b>	0,007	<b>-0,389**</b>	0,176	-0,117	-0,151
p,p'-DDE	0,034	0,246	0,215	0,211	1	<b>0,677**</b>	0,128	<b>0,424**</b>	-0,028	-0,213	0,207	0,225
p,p'-DDD	0,023	0,052	0,181	0,029	<b>0,677**</b>	1	0,016	<b>0,400**</b>	0,091	-0,149	0,144	0,139
p,p'-DDT	0,174	<b>0,280*</b>	0,098	<b>0,290*</b>	0,128	0,016	1	0,105	-0,232	0,168	-0,026	-0,014
OM	-0,049	0,074	0,018	0,007	<b>0,424**</b>	<b>0,400**</b>	0,105	1	-0,178	<b>-0,404**</b>	0,164	0,153
pH	-0,022	-0,176	-0,188	<b>-0,389**</b>	-0,028	0,091	-0,232	-0,178	1	-0,033	0,230	<b>0,375**</b>
Саджај песка %	0,072	0,029	-0,095	0,176	-0,213	-0,149	0,168	<b>-0,404**</b>	-0,033	1	<b>-0,857**</b>	<b>-0,847**</b>
Садржај праха %	-0,007	-0,030	0,066	-0,117	0,207	0,144	-0,026	0,164	0,230	<b>-0,857**</b>	1	<b>0,933**</b>
Садржај глине %	0,022	-0,036	0,073	-0,151	0,225	0,139	-0,014	0,153	<b>0,375**</b>	<b>-0,847**</b>	0,933**	1

\*\* Корелација је значајна (p&lt;0,01)

\* Корелације је значајна (p&lt;0,05)

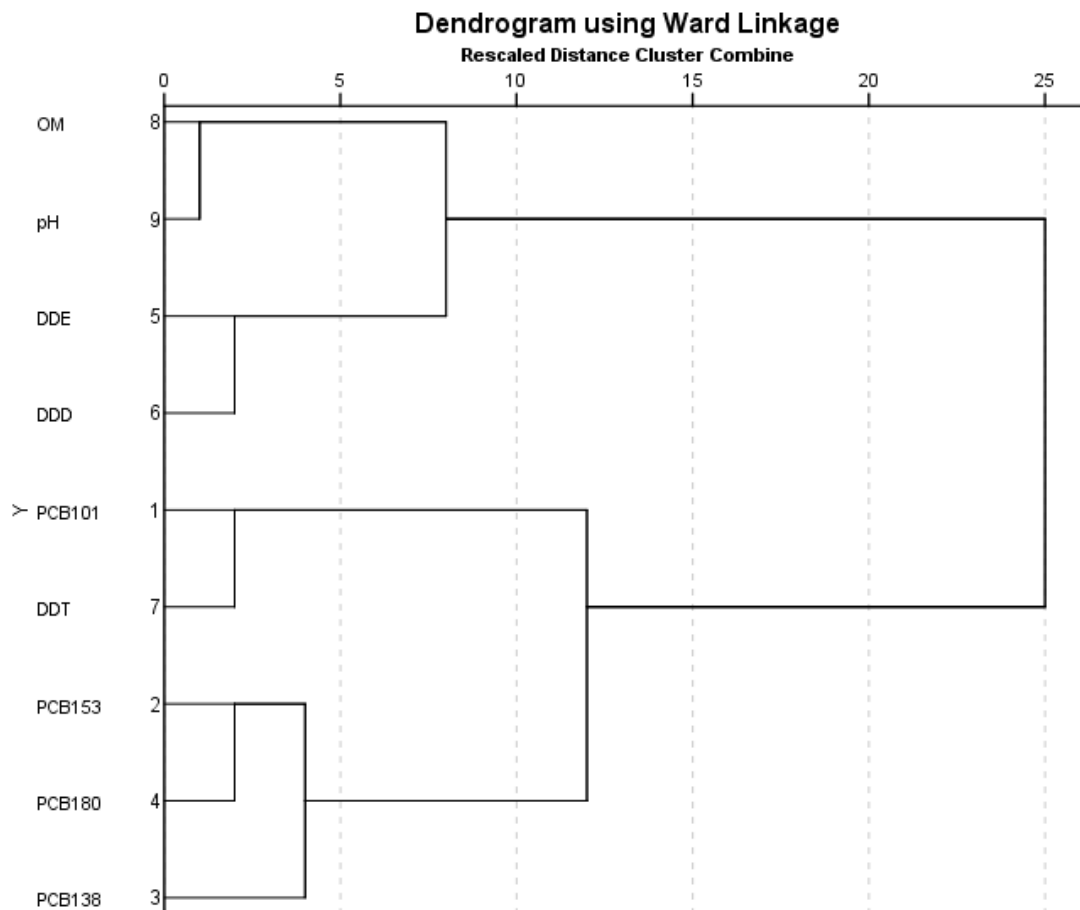
Након спроведене PCA анализе, издвојене су три главне компоненте који описују 65% укупне варијансе (табела 4.15). PC1 (објашњава око 30% укупне варијансе) је под утицајем p,p'-DDE, p,p'-DDD и OM, имајући вредност коефицијената корелације 0,859, 0,863, 0,713, редом. Позитивна корелација између p,p'-DDE, p,p'-DDD са OM указује да органска материја игра важну улогу у расподели и сорпцији ових компоненти у земљишту, што је у сагласности са Zehra и сар. [4]. PC2 (објашњава око 21% укупне варијансе) се односи на садржај PCB 101, 153, 138 и 180 са коефицијентима корелације 0,748, 0,581, 0,757 и 0,526, редом.

**Табела 4.15** Вредности коефицијената корелације између главних компоненти и девет променљивих

Променљива	PC1	PC2	PC3
PCB 101	-0,073	<b>0,748</b>	-0,056
PCB 153	0,126	<b>0,581</b>	<b>0,603</b>
PCB 138	0,140	<b>0,757</b>	0,195
PCB 180	0,053	<b>0,526</b>	<b>0,702</b>
p,p'-DDE	<b>0,859</b>	0,168	0,088
p,p'-DDD	<b>0,863</b>	0,143	-0,188
p,p'-DDT	0,097	0,149	<b>0,495</b>
OM	<b>0,713</b>	-0,231	0,220
pH	0,118	0,272	<b>-0,776</b>

Резултати PCA анализе су показали да не постоји веза између PCB-а и карактеристика земљишта, што се може довести у везу са мешањем PCB-а у урбаним срединама, где не постоји један извор већ неколико извора у близини мерних места из којих се емитују PCB-и у земљиште [1, 10]. PC3 (доприноси око 13,93% укупне варијансе) је под утицајем PCB 153, 180, p,p'-DDT и pH са вредностима коефицијената корелације 0,603, 0,702, 0,495 и -0,776, редом. Негативна корелација је пронађена између PCB 153, 180, p,p'-DDT и pH. Са друге стране, Sun и сар. [90] утврдили су да не постоји значајна корелација између PCB и OCP са карактеристикама земљишта, док су Holobuk и сар. [104] пронашли статистички значајну корелацију PCB-а и OCP-а са органском материјом тј. шумским земљиштем са високим садржајем (3,8–18,7%, средња вредност 7,1%) органске материје.

На слици 4.11 је приказан дендограм анализе груписања PCB, DDT и карактеристика земљишта помоћу Ward методе као методе повезивања и квадрата еуклидовога растојања као мера блискости између узорака.



**Слика 4.11** Дендограм анализе груписања PCB, DDT и карактеристика земљишта (садржај органске материје и pH) Новог Сада

PCB 153, 180 и 138 формирају једну групу, док PCB 101 и p,p'-DDT формирају другу групу, што указује на њихово заједничко порекло у испитиваним узорцима земљишта – атмосферску депозицију. Карактеристике земљишта, pH и органска материја су у другој групи, док p,p'-DDE и p,p'-DDD формирају трећу групу. Резултати анализе груписања се делимично слажу са резултатима груписања променљивих добијених анализом главних компоненти.

Физичко-хемијске особине анализираних узорака уличне прашине су приказане у прилогу. Резултати мерења садржаја органске материје у летњим и зимским



узорцима уличне прашине су се кретали од 0,2 до 15% (средња вредност = 2,6%). Резултатима мерења рН вредности је утврђено да се ради о базној средини јер је опсег рН вредности од 7,1 до 8,9 (средња вредност 8,1).

Као и за узорке земљишта, спроведена је РСА анализа ради испитивања зависности између анализираних физичко-хемијских особина уличне прашине (садржај органске материје и рН) са измереним концентрацијама РСВ-а (101, 138, 153 и 180) и DDT-а (p,p'-DDE, p,p'-DDD и p,p'-DDT). Концентрације РСВ 28 и 52 и ОСП-и које нису идентификоване нису узете у анализу, зато што је концентрација на свим мерним местима била испод границе детекције, и стога би варијанса била једнака нули. Применом Кајзеровог правила издвојене су три главне компоненте. Три главне компоненте PC1, PC2 и PC3 са својственим вредностима >1 су екстраховане, и објашњавају 25,7%, 24,2% и 14,5% (64,4% укупно) укупне варијансе за узорке прашине, редом. Вредности коефицијента корелације за три главне компоненте су приказани у табели 4.16. Максимални коефицијенти корелације у PC1, PC2 и PC3 износе 0,855, 0,838 и 0,900, редом. У циљу значајности задржаних компоненти размотрени су само коефицијенти корелације са апсолутном вредношћу већом од 60% од максималног коефицијента у односу на сваку главну компоненту [1] тј. у случају PC1 већом од 0,513, у случају PC2 већом од 0,5028 и у случају PC3 већом од 0,540. PC1 значајно корелише са 4,4'-DDD са коефицијентом корелације 0,855, потом са p,p'-DDE са коефицијентом корелације 0,807 и са p,p'-DDT са коефицијентом корелације 0,714. Као што се из табеле 4.16 може уочити не постоји значајна корелација између p,p'-DDE, p,p'-DDD и p,p'-DDT са органском материјом и рН вредности. Студија спроведена од стране [34] указује да постоји висока позитивна корелација између p,p'-DDD, p,p'-DDE и ОМ у површинским узорцима земљишта, док не постоји веза између DDT и карактеристика уличне прашине. Тачност у поменутих тврдњама ове студије лежи у чињеници да је 60% ОМ у земљишту представљају хомогене хумске супстанце, док ОМ у уличној прашини доприносе атмосферски аеросоли, асфалт, гума и честице земљишта [18].

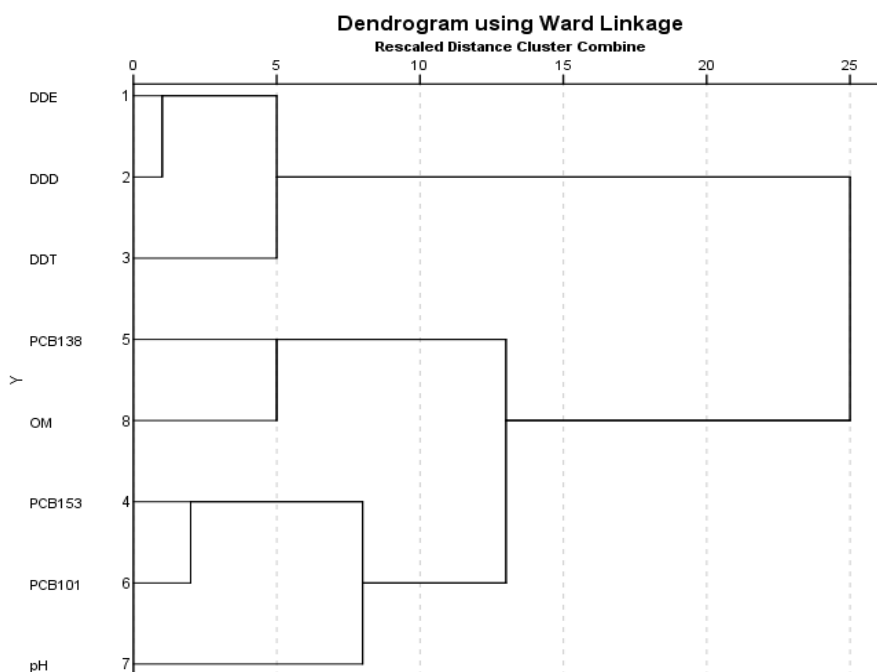
PC2 се односи на садржај РСВ 101 (0,838), РСВ 153 (0,724) и рН (0,603) што указује да се ова два једињења слично се понашају у природи. PC3 се односи на ОМ и РСВ 138 са коефицијентима корелације 0,900 и 0,652, редом.

**Табела 4.16** Вредности коефицијената корелације између задржаних главних компоненти и осам променљивих у односу на сваку задржану компоненту (болдовани

су коефицијенти корелације већи од 60% максималне вредности коефицијента корелације у односу на сваку од задржаних главних компоненти)

Променљива	PC1	PC2	PC3
p,p'-DDE	<b>0,807</b>	0,057	0,128
p,p'-DDD	<b>0,855</b>	-0,053	0,075
p,p'-DDT	<b>0,714</b>	-0,149	-0,113
PCB153	-0,098	<b>0,724</b>	0,165
PCB138	0,256	0,440	<b>0,652</b>
PCB101	0,097	<b>0,838</b>	0,037
pH	-0,158	0,603	-0,127
OM	-0,075	-0,137	<b>0,900</b>

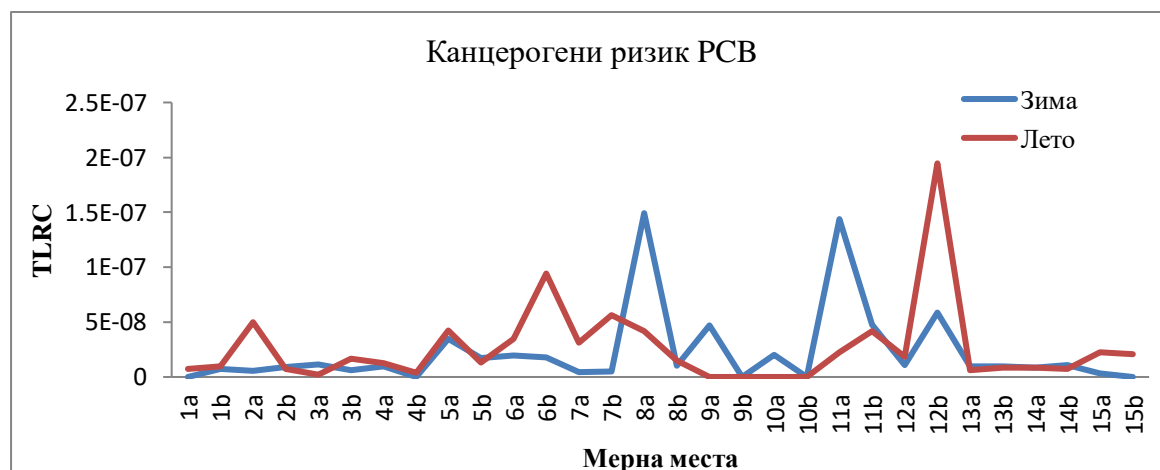
На слици 4.12 је приказан дендограм анализе груписања PCB-а, DDT-а и физичко-хемијских особина уличне прашине (садржај органске материје и pH). PCB 153, 101 и pH припадају једној групи. PCB 138 и OM су у другој групи, док p,p'-DDE, p,p'-DDD и p,p'-DDT формирају трећу групу. Добијени резултати анализе груписања се слажу са резултатима добијених анализом главних компоненти.



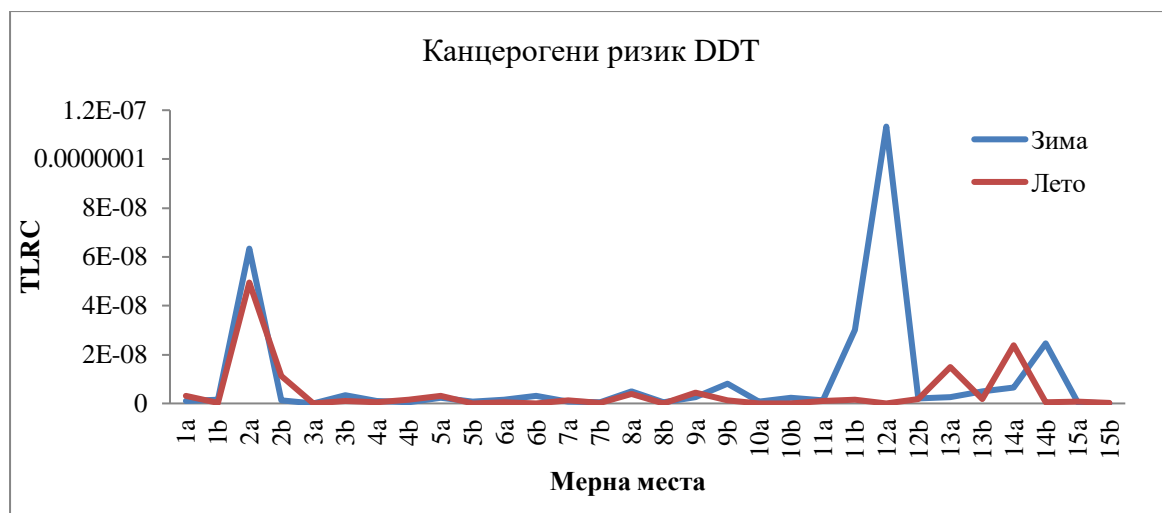
**Слика 4.12** Дендограм анализе груписања PCB, DDT и физичко-хемијских особина уличне прашине Новог Сада

#### 4.5. Анализа процене ризика по здравље људи

Процена ризика по здравље људи у односу на РСВ-е и DDT-е спроведена је појединачно за летње и зимске узорке земљишта. Израчунате вредности укупног животног канцерогеног ризика (TLCR) у односу на РСВ-е и DDT-е по мерном месту су приказане на сликама 4.13 и 4.14. Као што се може уочити са слика 4.13 и 4.14 укупни животног канцерогени ризик за сва мерна места је био испод  $10^{-6}$  за РСВ-е и за DDT-е, указујући да је животног канцерогени ризик прихватљив. Велики број студија указао је на ризик по здравље људи услед контакта са различитим матриксама из животне средине. Просечни ниво TLCR за РСВ ( $2,8 \times 10^{-8}$ ) израчунат за узорке земљишта у Новом Саду сличан је оном у градовима Лисабон (Португалија) ( $3,2 \times 10^{-8}$ ) и Висеу (Португалија) ( $2,1 \times 10^{-8}$ ) публикован од стране [9], али нижи од TLCR за Пекинг (Кина) ( $2,2 \times 10^{-7}$ ) за стамбено земљиште [7] и TLCR (резултат је дат као опсег од  $10^{-7}$  до  $10^{-6}$ ) процењен за Кенију [90]. У односу на TLCR за DDT по нашем најбољем сазнању постоји само TLCR за укупне ОСП-е. На пример израчунати просечни TLCR за DDT  $6,9 \times 10^{-9}$  у овој студији је нижи од просечне вредности за TLCR за DDT и НСН  $2,2 \times 10^{-7}$  израчунат за Пекинг (Кина) [7].

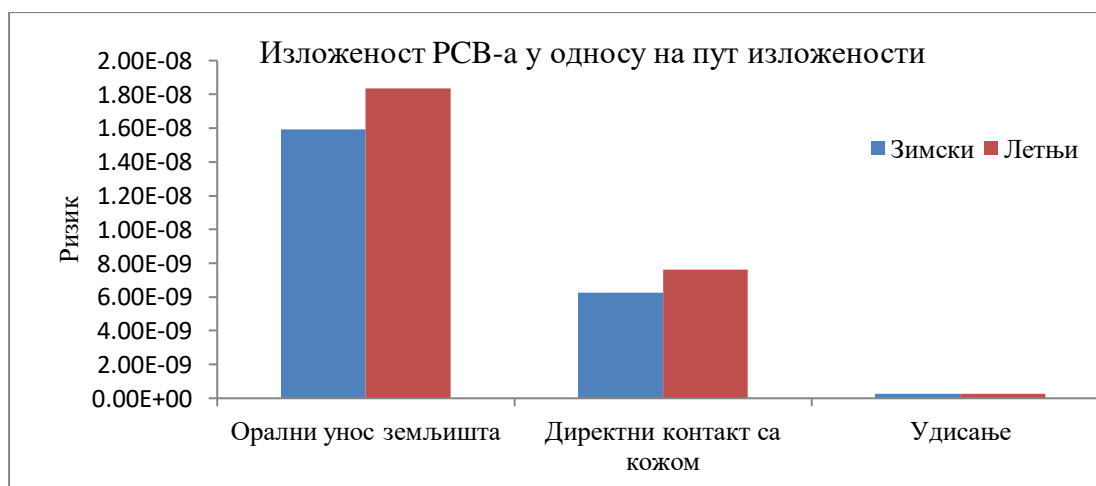


Слика. 4.13 Укупни животног канцерогени ризик (TLCR) за РСВ у урбаном земљишту Новог Сада

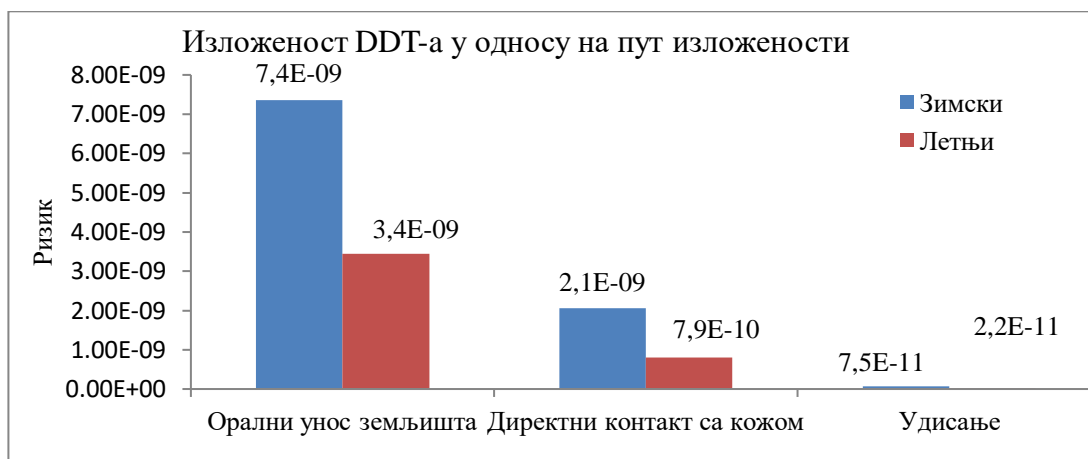


Слика 4.14 TLRC за DDT у урбаном земљишту Новог Сада

Средње вредности ризика услед целоживотног излагања РСВ-а и DDT-а који се налазе у земљишту, у односу на пут изложености су приказани на сликама 4.15 и 4.16. Процењени канцерогени ризик узрокован гутањем честица земљишта ( $TR_{ing}$ ), канцерогени ризик узрокован директним контактом коже са честица земљишта ( $TR_{dc}$ ) и канцерогени ризик узрокован удисањем честица земљишта ( $TR_{inh}$ ) у односу на РСВ-е и DDT-е присутне у земљишту указују да се штетно дејство по здравље људи најчешће испољава након уноса земљишта гутањем у организам, потом директним контактом са коже са честицама земљишта и на крају услед удисања суспендованих честица земљишта.



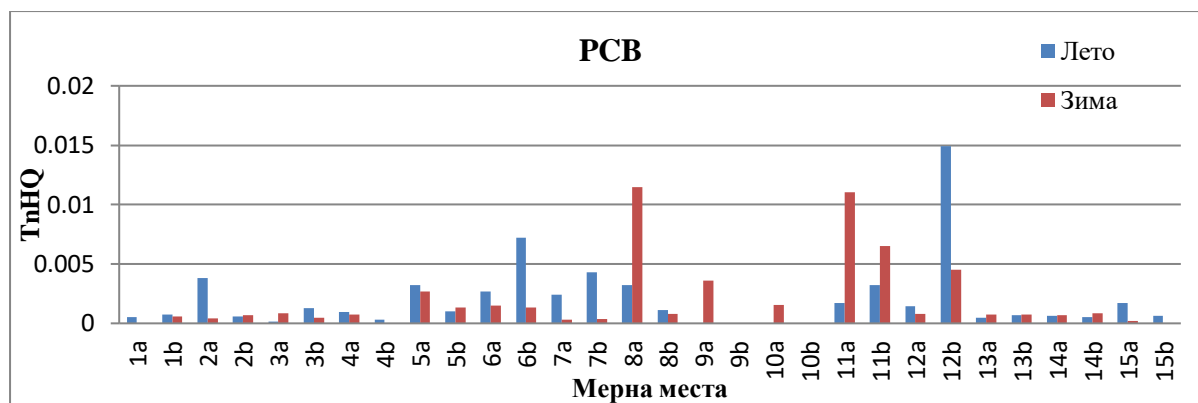
Слика 4.15 Средње вредности ризика услед излагања РСВ-а који се налазе у земљишту у односу на пут изложености



**Слика 4.16** Средње вредности ризика услед излагања DDT-а који се налазе у земљишту у односу на пут изложености

Неканцерогени ризик за РСВ-е и *p,p'*- DDT је одређен преко коефицијента опасности (TnHQ) за децу током летње и зимске сезоне. TnHQ вредности за РСВ на мерним местима су приказане на слици 4.17. Поређењем свих мерних места са којих су узети узорци може се приметити да је највећа израчуната вредност за TnHQ од 0,014 одређена на локацији **12bs** током летње сезоне која се налази у близини железничке и аутобуске станице, што указује да је хронични неканцерогени ризик по здравље деце у односу на РСВ-е веома низак. *p,p'*-DDT је одређен само на четири мерна места током лета (**2a**, **4a**, **8a** и **11b**) и на мерним местима **8a** и **11b** током зиме. Највећа израчуната TnHQ вредност за *p,p'*-DDT износи  $4 \times 10^{-4}$  и значајно је испод дозвољене вредности за TnHQ која износи 0,1.

TnHQ за *p,p'*-DDE и *p,p'*-DDD нису израчунати услед недостатка података као што су RfD вредности у ЕРА смерницама [87]. Добијени резултати указују да је Нови Сад безбедан за живот са аспекта његовог становништва са аспекта изложености РСВ-а и DDT-а који су присутним у земљишту.



Слика 4.17 Неканцерогени ризик изражен преко коефицијента опасностни ( $TnHQ$ ) за РСВ урбаног земљишта Новог Сада

Процена ризика у односу на РСВ-е и ОСП-е присутне у уличној прабини је одређена појединачно за летње и зимске узорке уличне прашине. Израчунати ризици путем удисања ( $TR_{inh}$ ), случајног уноса гутањем ( $TR_{ing}$ ), директним контактом са кожом ( $TR_{dc}$ ) као и укупни животни канцерогени ризик ( $TLCR$ ) израчунат у односу на одређене вредности РСВ-а и DDT-а у узорцима уличне прашине су приказани у табели 4.17. Израчунат  $TLCR$  за присутне РСВ-е одређене у уличној прабини (средња вредност  $3,7 \times 10^{-9}$ ) и у односу на DDT (средња вредност  $3,6 \times 10^{-9}$  и медијана  $9,80 \times 10^{-10}$ ) из Новог Сада за све испитиване узорке уличне прашине су били нижи од  $10^{-6}$ . Ово указује да је ризик услед целоживотног излагања – прихватљив [19]. У односу на присуство РСВ-а највећи ризици потичу од оралног уноса ( $2,7 \times 10^{-9}$ ), праћеног контактом преко коже ( $1,0 \times 10^{-9}$ ) и удисањем ( $4,7 \times 10^{-11}$ ), док у односу на присуство DDT-а је уочен исти тренд, али са различитим вредностима: унос гутањем ( $2,79 \times 10^{-9}$ ), директним контактом преко коже ( $6,8 \times 10^{-10}$ ) и удисањем ( $1,5 \times 10^{-11}$ ). Слични резултати су добијени након изложености PAH-овима у уличној прабини [18].

Просечна вредност  $TLCR$  за РСВ-е у узорцима уличне прашине је била  $3,80 \times 10^{-9}$  и нижа је од средње вредности  $TLCR$ -а за узорке земљишта  $2,44 \times 10^{-8}$ , док је израчуната вредност за  $TLCR$ -а за DDT била истог реда величина ( $3,59 \times 10^{-9}$ ) у узорцима уличне прашине и ( $6,88 \times 10^{-9}$ ) у узорцима земљишта. Неканцерогени ризик за РСВ и p,p'-DDT је одређен према поступку примењеном у истраживању Sun и сар. [88] за узорке земљишта прикупљених у Кенији. Средња вредност  $TnHQ$  за РСВ-е је 0,0004 лети и 0,0003 зими и нижа је од средњих вредности  $TnHQ$  за све испитиване узорке земљишта (0,002). Највећа израчуната вредност  $TnHQ$  (0,015) је добијена за узорак земљишта узет на локацији **12bs** током летње сезоне, док за узорак уличне

прашине узет такође током летње сезоне на локацији **11bs** (0,0074) која се налази у индустријској зони. Највећа вредност ТnHQ за p,p'-DDT (0,0005) је израчуната за узорак земљишта (0,0004) на локацији **2as** узетог током летњег периода. Резултати указују да је хронични не-канцерогени ризик по децу у односу на присуство РСВ-а и p,p'-DDT у узорцима уличне прашине веома низак (<0,1).

Резултати указују да целоживотно излагање популације Новог Сада РСВ-а и DDT-а који су одређени у испитиваним узорцима не представљају ризик по здравље [90]

**Табела 4.17** Канцерогени ризик узрокован гутањем честица земљишта ( $TR_{ing}$ ), канцерогени ризик узрокован директним контактом коже са честица земљишта ( $TR_{dc}$ ), канцерогени ризик узрокован удисањем честица земљишта ( $TR_{inh}$ ) и укупни животни канцерогени ризик (TLCR) за PCB-е и DDT у узорцима уличне прашине из Новог Сада

PCB												
Зимски узорци				Летњи узорци				Сви анализирани узорци				
	$TR_{ing}$	$TR_{dc}$	$TR_{inh}$	TLCR	$TR_{ing}$	$TR_{dc}$	$TR_{inh}$	TLCR	$TR_{ing}$	$TR_{dc}$	$TR_{inh}$	TLCR
<b>Min</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Max</b>	2,15E-08	8,45E-09	3,59E-10	3,03E-08	6,76E-08	2,66E-08	1,29E-09	9,55E-08	4,45E-08	1,75E-08	8,28E-10	6,29E-08
<b>Средња вредност</b>	2,04E-09	8,02E-10	3,42E-11	2,87E-09	3,28E-09	1,29E-09	6,05E-11	4,63E-09	2,66E-09	1,05E-09	4,74E-11	3,75E-09
DDT												
<b>Min</b>	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Max</b>	1,84E-08	5,17E-09	1,24E-10	2,36E-08	1,63E-08	3,38E-09	9,36E-11	1,97E-08	1,73E-08	4,27E-09	1,08E-10	2,16E-08
<b>Средња вредност</b>	2,93E-09	7,83E-10	1,62E-11	3,72E-09	2,88E-09	5,78E-10	1,55E-11	3,47E-09	2,90E-09	6,81E-10	1,59E-11	3,59E-09
<b>Медијана</b>	8,68E-10	2,44E-10	9,0E-12	1,12E-09	6,51E-10	1,83E-10	6,38E-12	8,41E-10	7,59E-10	2,14E-10	7,69E-12	9,80E-10



#### 4.6. Поређење концентрација РСВ-а и DDT-а са законском регулативном

Према Уредби о програму системског праћења квалитета земљишта, индикаторима за оцену ризика од деградације земљишта и методологији за израду ремедијационих програма („Сл. гласник РС“, бр. 88/2010) [107] за земљиште са садржајем органске материје мање од 30% гранична вредност за суму шест РСВ-а (28, 52, 101, 138, 153 и 180) износи 20 ng/g, док за суму DDT-а (p,p`-DDE, p,p`-DDD и p,p`-DDT) износи 10 ng/g. Ремедијациона вредност за суму седам РСВ-а (укључујући и РСВ 118) је 1000 ng/g, док за суму DDT износи 4000 ng/g. Добијене вредности за укупну концентрацију РСВ-а и DDT-а у испитиваним узорцима земљишта су поређене са граничним и ремедијационим вредностима. Од 60 испитиваних узорака земљишта (30 летњих и 30 зимских), само у једном узорку земљишта **12bs** (24,6 ng/g) узоркованог у летњем времену у близини главне аутобуске и железничке станице, концентрација РСВ-а прелази граничну вредност. На осталим мерним местима концентрације су биле испод граничне вредности. Концентрација DDT-а у свим испитиваним узорцима земљишта је мања од граничне вредности осим у узорцима узете са мерних места: **2as** (86,3 ng/g), **2bs** (18,3 ng/g), **13as** (23,5 ng/g) и **14as** (48,0 ng/g) у току летње сезоне и у узорцима земљишта узоркованим са мерних места: **2aw** (102 ng/g), **9bw** (14,8 ng/g), **11bw** (47,7 ng/g), **12aw** (182 ng/g), **14aw** (11,4 ng/g) и **14bw** (41,2 ng/g) у току зимске сезоне. Имајући у виду да је садржај DDT-а у свим испитиваним узорцима био мањи од ремедијационе вредности стога није потребно предузимање даљих мера у циљу смањења концентрације овог органохлорног једињења.

У одсуству одговарајуће регулативе за дозвољене концентрације РСВ-а и DDT-а у уличној прашини, добијени резултати су поређени са националном регулативном за РСВ-е и DDT-е у земљишту. Концентрације РСВ-а у свим испитиваним узорцима уличне прашине су биле испод граничне вредности (20 ng/g), док концентрације DDT-а прелазе граничну вредност (10 ng/g) у узорцима уличне прашине који су узети на мерним местима: **1bw** (24,9 ng/g), **2aw** (50,5 ng/g), **2bw** (39,7 ng/g), **3bw** (20,2 ng/g) и **14bw** (24,6 ng/g) зими, и **2as** (19,7 ng/g), **2bs** (26,6 ng/g),

**6bs** (33,2 ng/g), **12bs** (21,0 ng/g) и **14bs** (34,7 ng/g) лети [107]. Међутим, израчунате вредности укупног животног канцерогеног ризика (TLCR) у односу на одређене садржаје DDT-а указује да је ризик -прихватљив, за све анализиране узорке без обзира што је у више од 30% испитиваних узорака како прашине тако и земљишта у току обе сезоне садржај био већи од граничне вредности. Добијени резултати указују на потребу промене граничне вредности односно изналажења адекватног приступа прорачуна укупног животног канцерогеног ризика.

## 5. ЗАКЉУЧЦИ

У оквиру дисертације, на основу постављених циљева дошло се до следећих закључака:

- Метода припреме и анализе шест полихлорованих бифенила и 18 органохлорних пестицида у узорцима земљишта и уличне прашине, успешно је развијена и проверена кроз унутрашњу (“in-house”) контролу квалитета. Развијена метода је примењена на реалне узорке земљишта и уличне прашине прикупљених са територије града Новог Сада. Развојем нове методе за једностепену екстракцију и пречишћавање екстракта а у циљу идентификације полихлорованих бифенила и органохлорних пестицида у узорцима земљишта и уличне прашине значајно је смањено време добијања поузданих резултата анализе великог броја узорака поштујући принципе "зелене" хемије, кроз смањену потрошњу коришћених растварача, а самим тим и заштиту животне и радне средине.
- Развијена метода је примењена за спровођење мониторинга животне средине са нагласком на локације окупљања најмлађих (школе, паркови) и посебно осетљивих група становништва (прилази болници), на основу чега је добијен први прелиминарни увид у стање квалитета земљишта и уличне прашине на територији града Новог Сада. Добијени резултати представљају прве податке који се односе на матрикс „прашина“ као индикатора могућег загађења животне средине органохлорним једињењима у различитим областима Новог Сада, Републике Србије и Западног Балкана. Добијени резултати у оквиру докторске дисертације представљају прве податке о присуству органохлорних једињења истовремено у оба матрикса, земљишту и уличној прашини, њиховој корелацији, просторној и временској расподели и процени ризика по здравље популације.
- Повезаност између концентрација РСВ-а, DDT-а и физичко-хемијских особина земљишта/прашине (садржај органске материје, рН, садржај глине, песка и праха) је израчуната помоћу Пирсоновог коефицијента

корелације. Добијени резултати су указали на значајну корелацију између испитиваних једињења са рН земљишта/прашине и садржајем органске материје, док повезаност између садржаја песка, праха и глине са концентрацијама РСВ-а/DDT-а у испитиваним узорцима није уочена.

- Применом мултиваријационих метода анализе (анализа главних компоненти и анализа груписања), је испитана повезаност садржаја анализираних једињења са физичко-хемијским особинама земљишта и уличне прашине, што је допринело разумевању порекла ових једињења у испитиваним матриксама. Применом географског информационог система „ARCGIS“ су представљени резултати о просторној и сезонској расподели испитиваних једињења и извршена је идентификација извора загађења. Позитивна корелација између р,р`-DDE, р,р`-DDD са ОМ указује да органска материја игра важну улогу у расподели и сорпцији ових једињења у земљишту, што је у сагласности са Zehra и сар. 2015. [4]. Додатно, не постоји веза између РСВ-а и карактеристика земљишта. Могући разлог је мешање РСВ-а у урбаним срединама, где не постоји један извор већ неколико дифузионих извора [1, 10]. Негативна корелација је добијена између РСВ 153, 180, р,р`-DDT и рН. Са друге стране, да не постоји значајна корелација између РСВ и ОСП са карактеристикама земљишта је доказано у раду Sun и сар. [88], док је кроз рад Holobuk и сар. [102] уочена значајна корелација РСВ и ОСП са органском материјом у земљишту богатом органском материјом (шумско земљиште). Анализа груписања је показала сличне резултате добијене анализом главних компоненти. Не постоји корелација између DDT и карактеристика уличне прашине, док постојање корелације је уочено између РСВ 101, РСВ 153 са рН и ОМ са РСВ 138.
- По први пут процењени су канцерогени ризик узрокован гутањем честица земљишта-прашине ( $TR_{ing}$ ), канцерогени ризик узрокован директним контактом коже са честица земљишта/прашине ( $TR_{dc}$ ) и канцерогени ризик узрокован удисањем честица земљишта/прашине

( $TR_{inh}$ ) као и укупни животни канцерогени ризик (TLRC) за одрасле и децу у односу на РСВ-е и DDT-а, као и неканцерогени ризик изражен преко коефицијента опасности ( $TnHQ$ ) за децу. Ово су први резултати добијени за изложеност популације града Новог Сада, Републике Србије и шире западног Балкана органохлорним једињењима присутним у узорцима прашине и земљишта који су указали да урбана средина нема негативни утицај на становнике Новог Сада и поред што је утврђено да су укупно одређени садржај DDT-а за више од 30% испитаних узорака како земљишта тако и прашини у обе сезоне: летњој и зимској били већи од граничне вредности. Ово надаље упућује да је неопходно размотрити законом прописане граничне вредности за садржај DDT-а у земљишту и/или испитати фазе поступка процене укупног животног канцерогеног ризика, предложеног од стране Агенције за заштиту животне средине (ЕРА).

## 6. ЛИТЕРАТУРА

[1] Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N. (2007). Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. *Chemosphere*, 68(11), 2144–2152.

[2] Zhang, Z. L., Leith, C., Rhind, S. M., Kerr, C., Osprey, M., Kyle, C., McKenzie, C. (2014). Long term temporal and spatial changes in the distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Scottish soils. *Science of the Total Environment*, 468-469, 158–164.

[3] Wang, W., Wang, Y., Zhang, R., Wang, S., Wei, C., Chaemfa, C., Yu, K. (2016). Seasonal characteristics and current sources of OCPs and PCBs and enantiomeric signatures of chiral OCPs in the atmosphere of Vietnam. *Science of the Total Environment*, 542, 777–786.

[4] Zehra, A., Eqani, S. A. M. A. S., Katsoyiannis, A., Schuster, J. K., Moeckel, C., Jones, K. C., Malik, R. N. (2015). Environmental monitoring of organo-halogenated contaminants (OHCs) in surface soils from Pakistan. *Science of the Total Environment*, 506-507, 344–352.

[5] Шкрбић, Б. Полихлоровани бифенили, Универзитет У Новом Саду, технолошки факултет, Нови Сад, 2003.

[6] El-Shahawi, M.S., Hamzaa, A., Bashammakhb, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta* 80, 1587–1597

[7] Li, J., Huang, Y., Ye, R., Yuan, G.-L., Wu, H.-Z., Han, P., Fu, S. (2015). Source identification and health risk assessment of persistent organic pollutants (POPs) in the topsoils of typical petrochemical industrial area in Beijing, China. *Journal of Geochemical Exploration*, 158, 177–185.

[8] 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*, 42, 311–319.

[9] Cachada, A., Pato, P., Rocha-Santos, T., da Silva, E. F., Duarte, A. C. (2012). Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Science of the Total Environment*, 430, 184–192.

[10] Ružičková, P., Klánová, J., Cupr, P., Lammel Aivan. H.G. (2008). An assessment of air - soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe, *Environmental Science & Technology*, 42, 179–185.

[11] Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., Živančev, J., Tadić, Đ. (2019). Seasonal occurrence and cancer risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from the Novi Sad city, Serbia, *Science of the total environment*, 647, 191-203.

[12] Cheng, H., Lingling, M., Chuandong, Z., Li, X., Wang, X., Liu, Y., Yang, K. (2011). Characterization of HCHs and DDTs in urban dustfall and prediction of soil burden in a metropolis-Beijing, China. *Chemosphere* 85, 406–411.

[13] Ram, S.S., Chaudhuri, P., Chanda, S., Santra, S.C., Sudarshan, M., Chakraborty, A. (2014). Physico-chemical characterization of street dust and re-suspended dust on plant canopies: An approach for finger printing the urban environment. *Ecological Indicators* 36, 334–338.

[14] Klees, M., Hiester, E., Bruckmann, P., Molt, K., Schmidt, T.C. (2015). Polychlorinated biophenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine-Westphalia, Germany, *Science of the Total Environment* 511, 72-81.

[15] Okorie, A., Entwistle, Dean, J.R. (2012). Estimation of daily intake of potentially toxic elements from urban street dust and the role of oral bioaccessibility testing, *Chemosphere*, 86, 460-467.

[16] Sohail, M., Eqani, S.A.M.S., Podgorski, J., Bhowmik, A.K., Mahmood, A., Ali, N., Sabo-Attwood, T., Bokhari, H., Shen, H. (2018). Persistent organic pollutant emission via dust deposition throughout Pakistan: Spatial patterns, regional cycling and their implication for human health risks. *Science of the Total Environment* 618, 829-837.

[17] Wang, C., Li, Y., Liu, J., Xiang, L., Shi, J., Yang, Z. (2010). Characteristics of PAHs adsorbed on street dust and the correlation with specific surface area and TOC. *Environ Monit. Assess* 169, 661-670.

[18] Jiang, Y., Hu, X., Yves, U., Zhan, H., Wu, Y. 2014. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 106, 11-18.

[19] Tuyen, L.H., Tue, M.N., Takahashi, S., Suzuki, G., Viet, P.H. 2014. Methylated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from Vietnam and India: Occurrence, distribution and in vitro toxicity evaluation. *Environmental Pollution* 194, 272-280.

[20] Liu, J., Zhang, J., Zhan, C., Liu, H., Zhang, Liu, H., Zhang, L., Hu, T., Xing, X., Qu, C. (2019). Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Urban Street Dust of Huanggang, Central China: Status, Sources and Human Health Risk Assessment. *Aerosol and Air Quality Research*, 19, 221–233

[21] Škrbić, B. D., Ji, Y., Đurišić-Mladenović, N., and Zhao, J. (2016). Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *Journal of Hazardous Materials*, 312, 272–279.

[22] Yetimoglu, E.K., Ercan, O., Tosyali, K. 2007. Heavy metal contamination in street dusts of Istanbul (Pendik to Levant) E-5 Highway. *Annali di Chimica*, 97, 227-235.

[23] Gope, M., Masto, R.E., George, J., Hoque, R.R., Balachandran, S. 2017. Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Asansol, India. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 138, 231-241.

[24] Škrbić, B., Buljovčić, M., Jovanović, G., Antić, I. 2018. Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere*, 205, 452-462.

[25] Harrad, S., Ibarra, C., Robson, M., Melymuk, M., Zhang, X., Diamond, M., Douwes, J. 2009. Polychlorinated biphenyls in domestic dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States: Implications for human exposure. *Chemosphere* 76, 232–238.

[26] Ward, M.H., Colt, J.S., Metayer, C., Gunier, R. B., Lubin, J., Crouse, V., Nishioka, M.G., Reynolds, P., Buffler, P.A. 2009. Residential exposure to polychlorinated



biphenyls and organochlorine pesticides and risk of childhood leukemia. *Environ Health Perspectives* 117, 1007-1013.

[27] Dirtu, A.C., Ali, N., Van den Eede, N., Neels, H., Covaci, A. 2012. Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010. *Environmental International* 49, 1-8.

[28] Ali, N., Ali, L., Mehdi, T., Dirtu, A., Al-Shammari, F., Neels, H., Covaci, A. 2013. Levels and profiles of organochlorine and flame retardants in car and house dust from Kuwait and Pakistan: Implication for human exposure via dust ingestion. *Environmental International* 55, 62-70.

[29] Kang, Y., Yin, Y., Man, Y., Li, L., Zhang, Q., Zeng, L., Luo, J. (2013) Bioaccessibility of polychlorinated biphenyls in workplace dust and its implication for risk assessment. *Chemosphere* 93, 924–930.

[30] Whitehead, T. P., Brown, F.R., Metayer, C., Park, J. S., Does, M., Dhaliwal, J., Petreas, M. X., Buffler, P. A., Rappaport, S. M. 2014. Polychlorinated biphenyls in residential dust: Sources of variability. *Environ Science and Technology*, 48(1), 157–164.

[31] Tue, N.M., Suzuki, S.T.G., Isobe, T., Viet, P.H., Kobara, Y., Seike, N., Zhang, G., Sudaryanto, A., Tanabe, S. (2013) Contamination of indoor dust and air by polychlorinated biphenyls and brominated flame retardants and relevance of non-dietary exposure in Vietnamese informal e-waste recycling sites. *Environment International*, 51, 160–167.

[32] Meng, G., Nie, Z., Feng, Y., Wu, X., Yin, Y., Wang, Y. 2016. Typical halogenated persistent organic pollutants in indoor dust and the associations with childhood asthma in Shanghai, China. *Environmental Pollution* 211, 389-398.

[33] Irvine, K.N. 1998. Localized enrichment of PCB levels in street dust due to redistribution by wind. *Water, Air and Soil Pollution* 105, 603-615.

[34] Chakraborty, P., Prithviraj, B., Selvaraj, S., Kumar, B. 2016. Polychlorinated biphenyls in settled dust from informal electronic waste recycling workshops and nearby highways in urban centers and suburban industrial roadsides of Chennai city, India:

Levels, congener profiles and exposure assessment. *Science of the Total Environment* 573, 1413–1421.

[35] Annamalai, J., Namasivayam, V. (2015). Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: Their effects on humans and wildlife. *Environment International*, 76, 78-97.

[36] М. Ђого, Нивои концентрација и управљање перзистентним органским полутантима у хетерогеном систему депонија комуналног отпада, Докторска дисертација, Универзитет у Новом Саду, Факултет техничких наука, 2017

[37] Reddy, A. V. B., Moniruzzaman, M., Aminabhavi, T. (2019). Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment: Recent updates on sampling, pretreatment, cleanup technologies and their analysis. *Chemical Engineering Journal*, 358, 1186-1207.

[38] IARC (International Agency for Research on Cancer), 2015. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. In: WHO-IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 107.

[39] Jiang, Y., Wang, X., Zhu, K., Wu, M., Sheng, G., Fu, J. (2011). Polychlorinated biphenyls contamination in urban soil of Shanghai: level, compositional profiles and source identification. *Chemosphere* 83, 767-773.

[40] El-Shahawi, M.S., Hamzaa, A., Bashammakhb, A.S., Al-Saggaf, W.T. 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta* 80, 1587–1597.

[41] Harrad, S., Ibarra, C., Robson, M., Melymuk, M., Zhang, X., Diamond, M., Douwes, J. 2009. Polychlorinated biphenyls in domestic dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States: Implications for human exposure. *Chemosphere* 76, 232–238.

[42] Breivik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., (2002). Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 290, 181–198; towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners — a mass balance approach 3. An update. *Science of the Total Environment*, 377 (2007), 296–307.

[43] Klánová, J., Kohoutek, J., Čupr, P., Holoubek, I. (2007). Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? Part 2: Passive air sampling network. *Environment International*, 33(6), 727–735.

[44] Salihoglu, G., Salihoglu, N. K., Aksoy, E., Tasdemir, Y. (2011). Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 724–732.

[45] Zhao, Z., Zeng, H., Wu, J., Zhang, L. (2013). Organochlorine pesticide (OCP) residues in mountain soils from Tajikistan. *Environ Sci Process Impacts*, 15(3), 608–616.

[46] Kabir, E. R., Rahman, M. S., Rahman, I. (2015). A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 40(1), 241–258.

[47] Taiwo, A. M. (2019). A review of environmental and health effects of organochlorine pesticide residues in Africa Adewale Matthew Taiwo. *Chemosphere*, 220, 1126-1140.

[48] <https://monographs.iarc.fr/wp-content/uploads/2018/06/mono5.pdf>  
(приступљено 17.05.2019.)

[49] Purnomo, S.A., Mori, T., Kamei, I., Kondo, R. (2011) Review Basic studies and applications on bioremediation of DDT: A review. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 65, 921-930.

[50] Karadeniz, H., Yenisoy-Karakas , S., (2015). Spatial distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides in water and soil samples in Bolu. *Turk. Environ. Monitor. Assess* 187 (94).

[51] Wang, X., Wang, D., Qin, X., Xu, X., 2008. Residues of organochlorine pesticides in surface soils from college school yards in Beijing, China. *J. Environ. Sci.* 20, 1090-1096.

[52] *Ecotoxicology Essentials. Environmental Contaminants and their Biological Effects on Animals and Plants 2016*, Pages 69-107. Chapter 4 - Organochlorine Pesticides  
Author links open overlay panel Donald W.Sparling.

[53] [http://npic.orst.edu/RMPP/rmpp\\_ch7.pdf](http://npic.orst.edu/RMPP/rmpp_ch7.pdf) (приступљено 17.05.2019.)

[54] Zeremski, T., Vasin, J., Milić, S., Sekulić, P., Hansman, Š., Bursać, V. (2016) Occurrence and distribution of the cyclodiene-type organochlorine pesticides in soils of Vojvodina Province, Serbia. *J. Serb. Chem. Soc.* 81 (6) 707–716.

[55] <https://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts1.pdf> (приступљено 17.05.2019.)

[56] UNEP, 2010. National Implementation Plan for the Stockholm Convention. Ministry of Environment and Spatial Planning of the Republic of Serbia. United Nations, 2018. World Urbanization Prospects. The 2018 Revision. United Nations, New York, NY <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-KeyFacts.pdf>, (Приступљено .2.12. 2018.)

[57] Hussen, A., Westbom, R., Megersa, N., Mathiasson, L., Bjorklund, E., 2006. Development of a pressurized liquid extraction and clean-up procedure for the determination of a-endosulfan, b-endosulfan and endosulfan sulfate in aged contaminated Ethiopian soils. *J. Chromatogr. A* 1103, 202-210.

[58] Li, Q., Lu, Y., Wang, P., Wang, T., Zhang, Y., Suriyanarayanan, S., Liang, R., Kifay, Y. B. (2018) Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils around the Yellow and Bohai Seas, China. *Environmental Pollution* 239 (2018) 233-241.

[59] Pokhrell, B., Gong, P., Wang, X., Chen, M., Wang, C., Gao, S. (2018) Distribution, Sources, and Air–Soil Exchange of OCPs, PCBs and PAHs in Urban Soils of Nepal. *Chemosphere*, 200, 532-541.

[60] Qi, C., Albanese, S., Lima, A., Hope, D., Pond, P., Fortelli, A., Romano, N., Cerino, P., Pizzolante, A., De Vivo, B. (2019) The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes. *Environment International*, 124, 89-97.

[61] Zhan, L., Lin, T., Wang, Z., Cheng, Z., Zhang, G., Lyu, X., Cheng, H. (2017). Occurrence and airesoil exchange of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls at a CAWNET background site in central China: Implications for influencing factors and fate. *Chemosphere*, 186, 475-487.

[62] Gai, N., Pan, J., Tang, H., Chen, S., Chen, D., Zhu, X., Lu, G., Yang, Y. (2014) Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in surface soils from Ruoergai high altitude prairie, east edge of Qinghai-Tibet Plateau. *Science of the Total Environment* 478, 90–97.

[63] Haddaoui, I., Mahjoub, O., Mahjoub, B., Boujelben, A., Di Bella, G. (2016) Occurrence and distribution of PAHs, PCBs, and chlorinated pesticides in Tunisian soil irrigated with treated wastewater. *Chemosphere*, 146, 195-205.

[64] Wang, W., M Huang, M.J., Zheng, J. S., Cheung, K. C., Wong, M.H. (2013) Exposure assessment and distribution of polychlorinated biphenyls (PCBs) contained in indoor and outdoor dusts and the impacts of particle size and bioaccessibility, *Science of the Total Environment* 463-464, 1201-1209.

[65] Bearer, C. F. (1995): How Children Are Different from Adults, *Environmental Health Hazards*, 5 (2), 11-26.

[66] Tania Fernández-Cruz, T., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J. (2017) Perspective on pre- and post-natal agro-food exposure to persistent organic pollutants and their effects on quality of life. *Environment International*, 100, 79-101.

[67] USEPA, 2016. Regional Screening Levels (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites. <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/> (Accessed on 10 02 2017).

[68] <https://www.chem.bg.ac.rs/~grzetic/predavanja/Hemija%20zivotne%20sredine%20II/UPRAVLJANJE%20RIZIKOM%20I%20NJEGOVA%20PROCENA.pdf>

[69] Cachada, A., Ferreira da Silva, E., Duarte, A.C., Pereira, R. (2016) Risk assessment of urban soils contamination: The particular case of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Science of the Total Environment*, 551–552, 271–284.

[70] Pecina M.: Metode multivarijatne analiza-osnove, Sveučilište u Zagrebu, Agronomski fakultet, Zagreb, 2006.

[71] Cachada, A., Lopes, L.V., Hursthouse, A.S., Biasioli, M., Gr cman, H., Otabbong, E., Duarte, A.C., (2009). The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban soils from five European cities. *Environ. Pollut* 157, 511-518.

[72] Kovačić Z.: Multivarijaciona analiza, Beograd, 1994.

[73] Mihajlović A., 2015. Fizičke karakteristike zemljišta. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka.

[74] Јовановић В., Ђурђевић Б., Срдих З., Станков У. (2012), Географски информациони системи. Београд: Универзитет Сингидунум, Универзитет у Новом Саду

[75] Li, J., Heap, A.D. (2014), Spatial interpolation methods applied in the environmental sciences: A review, *Environmental Modelling & Software*, 53, 173-189.

[76] Михајловић А. (2015) Докторска дисертација: Физичко карактеристике земљишта и дистрибуција тешких метала на градском подручју Новог Сада.

[77] Poggio L., Vrščaj B. (2009), A GIS-based human health risk assessment for urban green space planning- An example for Grugliasco (Italy), *Science of the Total Environment*, 407, pp. 5961-5970.

[78] Бакрач, С. (2011) Коришћење геотопографских материјала у заштити животне средине, *Војнотехнички гласник*, вол. LIX, No. 3, стр. 177-185

[79] Minolfi G., Albanese S., Lima, A., Tarvainen, T., Fortelli, A., De Vivo, B. (2010), A regional approach to the environmental risk assessment – Human health risk assessment case study in the Campania region, *Journal of Geochemical Exploration*, vol. 184, PART B, pp. 400-416.

[80] Škrbić, B., Buljovčić, M., Jovanović, G., Antić, I. (2018). Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere*, 205, 452-462.

[81] Čupr, P., Bartoš, T., Sáňka, M, Klánová, J., Mikeš, O, Holoubek, I. (2010). Soil burdens of persistent organic pollutants — Their levels, fate and risks Part III. Quantification of the soil burdens and related health risks in the Czech Republic. *Science of the Total Environment*, 408, 486–494.

[82] Huang, H., Zhang, Y., Chen, W., Chen, W., Yuen, D., Ding, Y., Chen, Y., Mao, Y., Qi, S. (2018). Sources and transformation pathways for dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and metabolites in soils from Northwest Fujian, China. *Environmental Pollution*, 235, 560-570.

[83] Chen, Y., Jiang, X., Wang, Y., Zhuang, D. (2018). Spatial characteristics of heavy metal pollution and the potential ecological risk of a typical mining area: A case study in China. *Process Safety and Environment Protection*, 113, 204-219.

[84]

<http://resources.arcgis.com/en/help/main/10.1/index.html#//009z0000006w000000>

(приступљено 18.06.2019.).

[85] Škrbić, B., Čupić, S., 2004. Trace metal distribution in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River 3522. *J. Environ. Sci. Health A* 39, 1547-1558.

[86] Xu, R., Wu, J., Liu, Y., Zhao, R., Chen, R., Yang, M., Chen, J. (2011). Analysis of pesticide residues using the Quick Easy Cheap Effective Rugged and Safe (QuEChERS) pesticide multiresidue method in traditional Chinese medicine by gas chromatography with electron capture detection. *Chemosphere*, 84, 908–912.

[87] Wylie, P. Screening for 926 Pesticides and Endocrine Disruptors by GC/MS with Deconvolution Reporting Software and a New Pesticide Library. <http://hpst.cz/sites/default/files/attachments/5989-5076en-screening-926-pesticides-and-endocrine-disruptors-gcms-wit-drs-and-new-esticides-library.pdf> (приступљено 26.09.2019).

[88] Julije Palant: *SPSS: Priručnik za preživljavanje*, Beograd 2009.

[89] <https://www.epa.gov/risk/regional-screening-levels-rsls-generic-tables> (приступљено 04.08.2019).

[90] Sun, H., Qi, Y., Zhang, D., Li, Q.X., Wang, J., 2016. Concentrations, distribution, sources and risk assessment of organohalogenated contaminants in soils from Kenya, Eastern Africa. *Environ. Pollut.* 209, 177-185.

[91] Vane, C.H., Kim, A.W., Beriro, D.J., Cave, M.R., Knights, K., Moss-Hayes, V., Nathanail, P.C. (2014). Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. *Appl. Geochem* 51, 303-314.

[92] Dimitrova, A., Stoyanova, Y., Tachev, A., 2013. Distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Sofia City, Bulgaria. In: *Biochemistry and Medical Chemistry; Recent Advances in Chemical Engineering, Biochemistry and Computational Chemistry International Conference; 4th, Biochemistry*

and Medical Chemistry; Recent Advances in Chemical Engineering, Biochemistry and Computationa, pp. 48-54.

[93] Li, Y. F., Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Qiren, N., Ren, N.Q., Jia, H., Ma., J., Sverko, A.E. (2010) Polychlorinated Biphenyls in Global Air and Surface Soil: Distributions, Air-Soil Exchange, and Fractionation Effect. *Environmental Science & Technology*, 44, 2784–2790.

[94] Gulan, L., Milenkovic, B., Zeremski, T., Milic, G., (2017) Chemosphere Persistent organic pollutants, heavy metals and radioactivity in the urban soil of Pristina City, Kosovo and Metohija. *Chemosphere* 171, 415-426.

[95] Yurdakul, S., Çelik, I., Çelen, M., Öztürk, F., Ceti, B. (2019) Levels, temporal/spatial variations and sources of PAHs and PCBs in soil of a highly industrialized area. *Atmospheric Pollution Research*, 10, 1227-1238.

[96] Li, Q., Lu, Y., Wang, P., Wang, T., Zhang, Y., Suriyanarayanan, S., Liang, R., Baninla, Y., Khan, K., (2018) Distribution, source, and risk of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban and rural soils around the Yellow and Bohai Seas, China. *Environmental Pollution*, 239, 233-241.

[97] Pokhrel, B., Gong, P., Wang, X., Chen, M., Wang, C., Gao, S. (2018) Distribution, sources, and air-soil exchange of OCPs, PCBs and PAHs in urban soils of Nepal. *Chemosphere*, 532-541.

[98] Aslam, S., Huber, C., Asimakopoulos, A. G., Steinnes, E., Mikkelsen, Ø. (2019). Trace elements and polychlorinated biphenyls (PCBs) in terrestrial compartments of Svalbard, Norwegian Arctic. *Science of The Total Environment*, 685, 1127-1138.

[99] Glüge, J., Bogdal, C., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2016. What determines PCB concentrations in soils in rural and urban areas? Insights from a multi-media fate model for Switzerland as a case study. *Science of The Total Environment*, 550, 1152-1162.

[100] Chrysikou, L.P., Gemenetzi, P.G., Samara, C.A., 2009. Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: street- vs rooftop-level measurements. *Atmos. Environ.* 43, 290–300.



[101] Yang, Y., Baumann, W., 1996. Study of polychlorinated biphenyls in street dust by supercritical fluid extraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 56–60.

[102] Tarcau, D., Cucu-Man, S., Boruvkova, J., Klanova, J., Covaci, A., 2013. Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania. *Sci. Total Environ.* 456-457, 317e324. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.103>.

[103] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2002. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf> (Accessed 10 February 2017).

[104] Holoubek, I., Dusek, L., Sanka, M., Hofman, J., Cupr, P., Jarkovský, J., Klanova, J., 2009. Soil burdens of persistent organic pollutants-Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. *Environ. Pollut.* 157, 3207-3217.

[105] Ene, A., Bogdevich, O., Sion, A., 2012. Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania. *Sci. Total Environ.* 439, 76-86.

[106] Atlas, E. and Giam, C. S. (1988). Ambient concentration and precipitation scavenging of atmospheric organic pollutants. *Water, Air, and Soil Pollution*, 38, 19-36.

[107] Чудић, В., 2011. Управљање отпадом који се састоји, садржи или је контаминиран са РСВ или РОПс у Републици Србији. In: *Strengthening Institutional Capacity in Hazardous Waste Management-Presentation and Discussions*. <https://www.miteco.rs/images/resursi/POPs-and-PCB-waste-management-serbia.pdf> (Приступљено 10 February 2017).

[108] UNEP, 2010. National Implementation Plan for the Stockholm Convention. Ministry of Environment and Spatial Planning of the Republic of Serbia. United Nations, 2018. World Urbanization Prospects. The 2018 Revision. United Nations, New York, NY <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-KeyFacts>. Pdf (приступљено 2.12.2018.).

[109] Official Bulletin of the Republic of Serbia, 2010. Uredba o program sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa (Directive on systematic soil quality control program, indicators for soil degradation risk assessment and methodology for remediation programs) 88/2010.

## 7. ПРИЛОЗИ

У оквиру поглавља прилози налазе се радови објављени у оквиру истраживања у часописима који се налазе на SCI листи:

**Прилог А:** Физичко-хемијске особине зимских узорака земљишта

**Прилог Б:** Физичко-хемијске особине летњих узорака земљишта

**ПРИЛОГ В:** Физичко-хемијске особине зимских узорака уличне прашине

**Прилог Г:** Физичко-хемијске особине летњих узорака уличне прашине

**Прилог Д:** Škrbić, B., Marinković, V., Antić, I., Petrović-Gegić, A., (2017). Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 181, 101–110. (IF=5,108)

**Прилог Ђ:** Škrbić, B. and Marinković, V. (2019). Occurrence, seasonal variety of organochlorine compounds in street dust of Novi Sad, Serbia, and its implication for risk assessment. *Science of the Total Environment*, 662, 895–902. (IF=5,589)

## Прилог А: Физичко-хемијске особине зимских узорака земљишта

Редни број	Мерно место	ОМ %	рН	Песак %	Прах %	Глина %
1aw*	Основна школа "Ђорђе Натошевић"	1,9	7,9	87,1	4,4	8,5
1bw**		4,8	7,41	97,7	1,1	1,2
2aw	Дунавски парк	3,2	7,6	69,7	11,1	19,2
2bw		4,5	7,71	83,3	5,6	11,1
3aw	Футошки парк	2,5	7,4	97,0	1,1	1,9
3bw		1,4	7,5	71,0	10,0	19,0
4aw	Универзитет у Новом Саду	1,3	8,36	78,1	7,8	14,1
4bw		2,3	8,75	66,7	11,1	22,2
5aw	Викенд насеље "Камењар"	1,8	7,5	90,9	3,3	5,8
5bw		1,3	7,57	100,0	0,0	0,0
6aw	Булевар "Европа"	2,7	7,53	75,8	8,9	15,4
6bw		3,0	7,51	59,5	16,7	23,9
7aw	Српска православна црква у стамбеном делу града "Ново Насеље"	3,3	8,03	71,4	8,9	19,7
7bw		1,6	9,04	100,0	0,0	0,0
8aw	Лимански парк	3,2	7,64	77,8	6,7	15,6
8bw		3,5	7,93	83,3	5,6	11,1
9aw	Средња школа "Полицијска академија"	4,2	7,53	90,6	3,3	6,0
9bw		3,3	7,55	74,1	7,8	18,1
10aw	Градска плажа Штранд	4,8	7,65	77,8	6,7	15,6
10bw		2,9	8,85	55,6	8,9	35,6
11aw	Индустријска зона "Темпо"	2,6	8,42	66,7	11,1	22,2
11bw		3,6	7,57	75,7	10,0	14,3
12aw	Централна аутобуска станица, поред главне железничке станице	3,5	8,45	73,5	10,0	16,5
12bw		4,3	8,5	69,0	10,0	21,0
13aw	Техничка школа "Павле Савић"	2,8	7,6	80,0	6,7	13,3
13bw		2,9	7,66	100,0	0,0	0,0

Наставак прилога А						
14aw	Основна школа "Душан Радовић"	2,8	7,61	60,5	16,7	22,8
14bw		2,3	8,1	79,3	6,7	14,0
15aw	Индустријска зона "Север"	1,4	7,59	83,3	5,6	11,1
15bw		4,2	7,56	60,5	16,7	22,8

\* "a" - узорак узет у близини пута

\*\* "b" - узорак узет даље од пута

## Прилог Б: Физичко-хемијске особине летњих узорака земљишта

Редни број	Мерно место	ОМ %	рН	Песак %	Прах %	Глина %
1as*	Основна школа "Ђорђе Натошевић"	4,4	7,80	52,63	20,0	27,37
1bs**		3,3	7,44	70,6	11,1	18,3
2as	Дунавски парк	3,7	7,15	83,33	5,56	11,11
2bs		3,5	7,15	96,8	1,1	2,1
3as	Футошки парк	4,6	7,58	50,0	13,3	36,7
3bs		3,4	7,32	61,76	14,44	23,79
4as	Универзитет у Новом Саду	4,1	7,65	52,4	22,2	25,4
4bs		3,2	7,71	75,0	10,0	15,0
5as	Викенд насеље "Камењар"	1,3	7,67	100,0	0,0	0,0
5bs		0,3	7,63	100,0	0,0	0,0
6as	Булевар "Европа"	3,5	7,60	50,0	22,2	27,8
6bs		0,4	7,64	88,2	4,4	7,3
7as	Српска православна црква у стамбеном делу града "Ново Насеље"	1,6	7,68	64,7	13,3	22,0
7bs		3,6	7,57	69,7	11,1	19,2
8as	Лимански парк	2,6	7,97	100	0	0
8bs		0,9	8,00	90,0	3,33	6,67
9as	Средња школа "Полицијска академија"	5,7	7,67	79,41	7,78	12,81
9bs		3,9	7,56	85,71	5,56	8,73
10a	Градска плажа Штранд	1,3	7,80	80,0	11,0	9,0
10bs		0,2	7,64	100,0	0,0	0,0
11as	Индустријска зона "Темпо"	2,3	7,70	100,0	0,0	0,0
11bs		2,4	7,59	100,0	0,0	0,0
12as	Централна аутобуска станица, поред главне железничке станице	3,8	7,26	90,63	3,33	6,04
12bs		4,4	7,52	55,0	20,0	25,0
13as	Техничка школа "Павле Савић"	3,4	7,26	65,63	12,22	22,15
13bs		4,8	7,37	60,5	16,7	22,8

Наставак прилога Б						
14as	Основна школа "Душан Радовић"	3,3	7,90	40,0	26,67	33,33
14bs		2,2	7,46	62,5	13,3	24,2
15as	Индустријска зона "Север"	2,2	7,61	54,2	12,2	33,6
15bs		3,6	7,67	47,8	13,3	38,9

\* "a" - узорак узет у близини пута

\*\* "b" - узорак узет даље од пута

## Прилог В: Физичко-хемијске особине зимских узорака уличне прашине

Редни број	Мерно место	ОМ %	pH	Песак %	Прах %	Глина %
1aw*	Основна школа "Ђорђе Натошевић"	1,37	8,10	42,11	57,89	0
1bw**		3,48	7,86	94,6	4,5	0,9
2aw	Дунавски парк	3,38	7,82	50	50	0
2bw		3,38	7,82	80,00	20,00	0
3aw	Футошки парк	3,08	7,91	35,29	48,89	15,82
3bw		1,27	7,91	93,02	6,67	0,31
4aw	Универзитет у Новом Саду	2,61	7,92	77,42	7,78	14,8
4bw		2,73	8,01-	100	0	0
5aw	Викенд насеље "Камењар"	2,08	7,49	92,31	6,67	1,02
5bw		0,68	7,91	100	0	0
6aw	Булевар "Европа"	1,17	8,02	76,92	10	13,08
6bw		2,01	7,76	83,33	6,67	10
7aw	Српска православна црква у стамбеном делу града "Ново Насеље"	1,42	7,51	71,43	22,22	6,35
7bw		1,12	7,74	91,18	6,67	2,15
8aw	Лимански парк	2,11	7,83	90,91	8,89	0,2
8bw		6,69	7,86	100	0	0
9aw	Средња школа "Полицијска академија"	4,61	7,79	68,75	11,11	20,14
9bw		2,00	7,92	75,56	24,44	0
10aw	Градска плажа Штранд	4,27	7,91	95,59	3,33	1,08
10bw		5,14	7,69	81,4	17,78	0,82
11aw	Индустријска зона "Темпо"	1,98	7,71	81,08	15,56	3,36
11bw		1,82	7,92	87,5	11,11	1,39
12aw	Централна аутобуска станица, поред главне железничке станице	1,93	7,85	75,56	24,44	0
12bw		1,91	7,77	69,77	28,89	1,34
13aw	Техничка школа "Павле Савић"	1,75	7,80	78,43	20,44	1,13
13bw		2,00	7,76	100	0	0

Наставак прилога В						
14aw	Основна школа "Душан Радовић"	2,15	7,59	81,08	7,78	11,14
14bw		2,77	7,95	100	0	0
15aw	Индустријска зона "Север"	2,11	7,95	81,08	7,78	11,14
15bw		1,81	7,95	76,92	10,00	13,08

\* "a" - узорак узет у близини пута

\*\* "b" - узорак узет даље од пута



## Прилог Г: Физичко-хемијске особине летњих узорака уличне прашине

Редни број	Мерно место	ОМ %	pH	Песак %	Прах %	Глина %
1as*	Основна школа "Ђорђе Натошевић"	1,58	7,23	80	20	0
1bs**		3,48	7,00	100	0	0
2as	Дунавски парк	1,70	7,00	100	0	0
2bs		1,16	7,21	80,00	15,00	5,00
3as	Футошки парк	0,57	7,90	35,29	48,89	15,82
3bs		1,20	7,60	93,02	6,67	0,31
4as	Универзитет у Новом Саду	1,77	7,25	100	0	0
4bs		0,52	7,24	100	0	0
5as	Викенд насеље "Камењар"	1,80	7,59	100	0	0
5bs		0,23	8,00	100	0	0
6as	Булевар "Европа"	7,66	8,00	75	25	0
6bs		1,28	7,26	95,12	4,88	0
7as	Српска православна црква у стамбеном делу града "Ново Насеље"	7,74	7,25	75,16	0	5,28
7bs		2,27	7,95	100	0	0
8as	Лимански парк	1,19	8,42	100	0	0
8bs		2,05	7,13	85,25	10,49	4,26
9as	Средња школа "Полицијска академија"	1,80	7,14	100	0	0
9bs		14,99	7,12	75,00	20,00	5,00
10a	Градска плажа Штранд	2,05	8,00	100	0	0
10bs		0,75	8,20	100	0	0
11as	Индустријска зона "Темпо"	1,62	8,00	100	0	0
11bs		2,74	8,24	100	0	0
12as	Централна аутобуска станица, поред главне железничке станице	1,19	8,00	86,24	12,64	1,12
12bs		1,93	7,20	97,20	2,00	0,80
13as	Техничка школа "Павле Савић"	1,99	8,01	70,43	28,57	1,00
13bs		1,18	7,60	100	0	0

Наставак прилога Г						
14as	Основна школа "Душан Радовић"	4,08	8,20	100	0	0
14bs		3,63	7,65	100	0	0
15as	Индустријска зона "Север"	2,35	7,20	100	0	0
15bs		4,69	8,00	100	0	0



# Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia



Biljana D. Škrbić<sup>a, \*</sup>, Vesna Marinković<sup>a</sup>, Igor Antić<sup>a</sup>, Anita Petrović Gegić<sup>b</sup>

<sup>a</sup> University of Novi Sad, Faculty of Technology, Bulevar cara Lazara 1, 21000, Novi Sad, Serbia

<sup>b</sup> Higher Education Technical School of Professional Studies, Školska 1, 21000, Novi Sad, Serbia

## HIGHLIGHTS

- Novel method of pressurized liquid extraction for PCBs and OCPs in soil was developed.
- The results revealed that the seasonal variation of PCBs and DDTs was rather stable.
- Health risk assessment suggested that Novi Sad is suitable as residential.
- Profiles of DDTs indicated aged residues.
- OCPs residues and PCBs in soil are not a serious public health threat in Novi Sad.

## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 February 2017

Received in revised form

8 April 2017

Accepted 13 April 2017

Available online 15 April 2017

Handling Editor: Myrto Petreas

### Keywords:

Polychlorinated biphenyls

Organochlorine pesticides

Soil

Health risk assessment

Seasonal variation

Principle component analysis

## ABSTRACT

The aim of this paper was to determine spatial and seasonal variation of 6 indicator polychlorinated biphenyls (PCBs) and 18 organochlorine pesticides (OCPs) in urban soils of Novi Sad, Serbia. Sixty surface soil samples were collected during both winter and summer season, from different types of locations: schools, recreational areas, residential and industrial zones. Samples were treated using the method of accelerated solvent extraction, which allows simultaneous extraction and clean up of PCBs and OCPs. Targeted compounds were analyzed by GC- $\mu$ ECD and confirmed by GC-MS. The total concentrations of studied PCBs varied from <LOD to 18.9 ng g<sup>-1</sup> (mean 2.84 ng g<sup>-1</sup> and median value of 1.21 ng g<sup>-1</sup>) in winter and from <LOD to 24.6 ng g<sup>-1</sup> (mean 3.27 ng g<sup>-1</sup> and median value of 1.60 ng g<sup>-1</sup>) in summer. Regarding the OCPs analyzed, dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) were only detected in both seasons. The total concentration of DDTs ranging from <LOD to 86.3 ng g<sup>-1</sup> (mean 7.57 ng g<sup>-1</sup> and median value of 1.87 ng g<sup>-1</sup>) in summer and from <LOD to 182 ng g<sup>-1</sup> (mean 15.6 ng g<sup>-1</sup> and median value of 3.15 ng g<sup>-1</sup>) in winter. There were no significant difference between seasons for studied PCBs and DDTs. Spatial distribution of PCBs and DDTs were also evaluated using Arc GIS. Additional, principle component analysis was performed to evaluate relationships between PCBs, DDTs and soil characteristics. Positive correlation was observed among p,p'-DDE, p,p'-DDD and organic matter. The total lifetime carcinogenic risk indicated that the lifetime cancer risk was acceptable.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

## 1. Introduction

Organo-chlorinated compounds (OCCs) such as polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) are semi-volatile, relatively lipophilic and environmentally stable compounds that have been identified in diverse environmental matrices worldwide (Škrbić and Đurisić-Mladenović, 2007; Zhang

et al., 2014). Polychlorinated biphenyls have been extensively used as dielectrics in capacitors and transformers, as plasticizers in paints and joint sealants, and in many further applications because of their extraordinary chemical stability and heat resistance (Glüge et al., 2016). However, these chemical properties also contribute to the persistence of PCBs after their released into the environment (Wu et al., 2011). The manufacture, use, and importation of PCBs have been phased out since 1970s because of their teratogenic, immunogenic, or carcinogenic health effects and persistent nature (Salihoglu et al., 2011). Although concentrated near emission sources, PCBs have become dispersed in the

\* Corresponding author.

E-mail address: [biljana@tf.uns.ac.rs](mailto:biljana@tf.uns.ac.rs) (B.D. Škrbić).

environment through long-range atmospheric transportation (Yi-Fan Li et al., 2010). Organochlorinated pesticides were demonstrated as endocrine disruptors and carcinogens (Zhao et al., 2013). OCPs such as dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) and hexachlorocyclohexane (HCH) were used in agriculture for increasing food production, in household, gardens, public places and institution due to their efficiency in controlling pests and diseases (Kabir et al., 2015; Zhao et al., 2013). OCPs residues and PCBs have been reported in water, air and soils around the world (Škrbić et al., 2007; Wang et al., 2016; Yu et al., 2014; Zehra et al., 2015).

Soil plays an important role in the global fate and distribution of PCBs and OCPs (Holoubek et al., 2009). Persistent organic compounds (such as PCBs and OCPs) can contaminate surface soil via gaseous exchange mechanisms from the atmosphere, through wet and dry deposition processes and from direct point source inputs (Zhang et al., 2014). Due to their similar physicochemical properties, the fate of PCBs and OCPs is expected to be largely similar in the sediment and soil, but the characteristics of the medium has to be considered (Škrbić et al., 2007). Soil can also act as source of contamination, and therefore it may have deleterious effects on ecosystems and human health (Cachada et al., 2012). Soil is a sink for highly chlorinated PCBs, dichlorodiphenyltrichloroethane (DDT) and for dichlorodiphenyl-dichloroethylene (DDE), with a tendency for deposition during winter and volatilization during summer (Ružičková et al., 2008). Data on the distribution of organic pollutants in soil can help to assess levels of pollution, identify sources of emission and evaluate the environmental health risk (Li et al., 2015). In Serbia, PCBs were mainly used as dielectric fluids in transformers and condensers, which had a PCB composition with penta to hepta-chlorinated congeners (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007). During the Balkan conflicts of the 1990s, burned or damaged industrial and military targets released large amounts of PCBs into the environment: more than 1000 electric transformer stations that contained PCB oil were damaged (IARC, 2015). Since many of damaged transformers and capacitors were originally filled with PCB mixtures, their leakage into the soils and industrial grounds became the major source of PCB contamination in the region (Klánová et al., 2007; Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007). Despite worldwide restriction by the Stockholm convention (2001) for the usage and production of PCBs and OCPs, these chemicals are still found in various environmental compartments from different parts of the world (Zehra et al., 2015).

To our best knowledge only one study has been carried out in Serbia, Novi Sad in order to determine concentration of PCBs and OCPs in soils for different land use (Škrbić et al., 2007). The main objectives of this paper were to determine the seasonal and spatial variations of PCBs and OCPs in Novi Sad urban soils and to estimate health risks, especially to children, via ingestion, inhalation and skin contact. Results presented in this paper provide the first reliable information for the city of Novi Sad, contributing to awareness on soil contamination. The results are compared with available data all around the world.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Soil sampling

Sixty composite surface soil samples (30 samples each season) from the same locations were collected during stable weather conditions from 15 different locations in Novi Sad, Serbia, in July 2014 and March 2015, to represent the summer and winter seasons, respectively. At each location, soil samples were taken from two sites, one along the nearest road and the other away from the road (e.g. in the schoolyard) in order to investigate spatial, seasonal and short-range variability of the OCCs occurrence at the chosen

locations. The distribution of sampling locations is shown in Fig. 1. The soil samples were coded to reflect the number of the locations (from 1 to 15), whether they were collected in the vicinity of the road (coded "a") or away from it (coded "b") and also to reflect when they were collected during winter ("w") or summer season ("s").

The sampling locations have been divided according to the different functional area into four groups: school yards (1, 9, 13, 14), recreational areas (2, 3, 4, 5, 8, 10) (e.g. park, river beach), residential areas (6, 7, 12) and industrial zones (11, 15). Detailed description of the sampling locations and sampling methodology is given at Škrbić et al. (2016). Organic matter (OM) was determined for each soil sample measuring sample loss after 2 h at 550 °C as described in Škrbić and Čupić (2004). pH measurements were carried out in deionized water at a soil/water ratio of 1/2.5 with potentiometric glass electrode. Particle size distribution (content of clay, silt and sand) was determined by the sedimentation method (Škrbić and Čupić, 2004).

### 2.2. Chemicals and materials

The standard solution mixture of 6 indicator PCBs congeners PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153 and PCB 180 was purchased from AccuStandard (New Haven, CT, USA). A mixed standard solution of 18 OCPs containing ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -HCH, p,p'-DDT, p,p'-DDE, p,p'-DDD, aldrin, dieldrin, endrin, endrin-aldehyde, endrin-keeton, endosulfan I and II, endosulfan-sulfate, heptachlor, heptachlor-epoxide and methoxychlor) in hexane/toluene mixture was purchased from Dr. Ehrenstorfer, Germany. PCB 209 (2,20,3,30,4,40,5,50,6,60-decachlorobiphenyl) and 2,4,5,6-Tetrachloro-*m*-xylene (THX) were obtained from Sigma-Aldrich and used as surrogate standards for PCBs and OCPs determination. *n*-Hexane (Fisher Chemical, UK) and methylene chloride (Fluka, Sigma-Aldrich) were of pesticide residue analysis grade. Silica gel (CarloErba), alumina oxide (Sigma-Aldrich) and diatomaceous earth (Thermo Scientific) were activated in furnace at 350 °C for 4 h and stored in a desiccator prior to use.

### 2.3. Sample extraction

Accelerated solvent extraction system ASE 350 (Dionex, Thermo Fisher Scientific, USA) was used for the simultaneous extraction and clean-up of 6 indicator PCBs and 18 OCPs in soil samples. It is apparent that OCPs significantly vary in their chemical structure (in contrast to PCBs, which are rather similar), thus extraction conditions that work well for certain OCPs might not necessarily work for others (Hussen et al., 2006). During ASE method development, several parameters such as temperature, extraction time, flush volume, number of extraction cycles, sorbent type and solvents were optimized. In order to gain acceptable recoveries, different ratios of solvent as hexane, dichloromethane and acetone were used. Also different extraction temperatures, extraction times and number of extraction cycles were tested. Method described below gives the best results.

Soil sample (5 g) dispersed with diatomaceous earth (3 g) was loaded into a stainless-steel extraction cell (33 mL) above silica gel (2 g) and alumina oxide (3 g) layer, each separated by cellulose filters. Extraction was performed at 1500 p.s.i., temperature of 100 °C with a flush volume 140% of the extraction cell using *n*-hexane and methylene chloride (1:2, v:v). The extraction cell was purged with a nitrogen stream for 80 s and static extraction time was 5 min in two cycles. A vacuum rotary evaporator (Heidolph, Germany) was used to concentrate the ASE extracts to about 5 mL, and then gentle stream of nitrogen to concentrate the extracts to 0.1 mL. Each composite sample was prepared and analyzed in

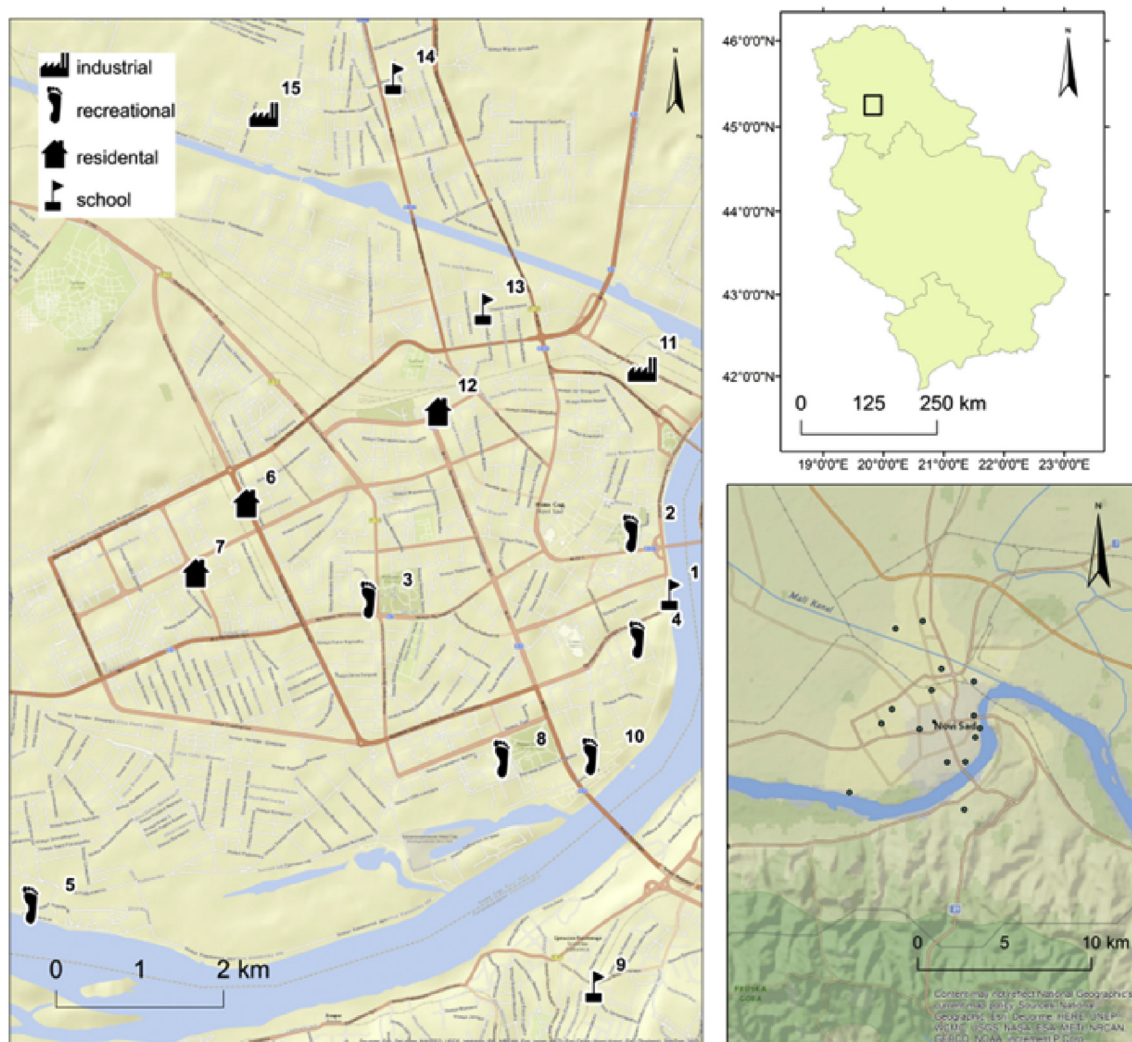


Fig. 1. Map of Novi Sad with sampling locations and its reference numbers.

duplicate.

#### 2.4. Instrumental analysis

An Agilent 7890A gas chromatograph equipped with a micro-electron capture detector (GC- $\mu$ ECD) was used for analysis of the PCBs and OCPs. Gas-chromatographic separation of PCBs and OCPs was performed using HP-5MS column (Agilent, 30 m, 0.25 mm id., 0.25  $\mu$ m film thickness) and helium as a carrier gas. The injection volume was 1  $\mu$ l in the splitless mode. Inlet and detector temperature were 230 and 300  $^{\circ}$ C, respectively. The oven temperature program was as follows: initial temperature 80  $^{\circ}$ C held for 1 min, increased to 120  $^{\circ}$ C at 10  $^{\circ}$ C/min, held 2 min, then to 180  $^{\circ}$ C at 8  $^{\circ}$ C/min held 4 min, then to 225  $^{\circ}$ C at 8  $^{\circ}$ C/min held 2 min and to 280  $^{\circ}$ C at 15  $^{\circ}$ C/min held for 5 min. The quantitative analysis was done by the external standard method. Seven calibration standards were prepared in the range from 0.2 to 30  $\text{ng g}^{-1}$ . The confirmation of PCBs and OCPs results obtained by GC- $\mu$ ECD analysis was made on the same soil extracts using GC-MS based on the SIM (selected ion monitoring) mode with an Agilent 6890B gas chromatograph equipped with a 5977A mass selective detector (MSD). GC separation was achieved using HP-5MS column (30 m  $\times$  0.25 mm i.d., 0.25  $\mu$ m film thickness). Helium was used as carrier gas at a

constant flow rate of 2.0 mL/min. The temperature program of the oven was set to 70  $^{\circ}$ C, kept for 2 min, then with 25  $^{\circ}$ C/min to 150  $^{\circ}$ C, then with 3  $^{\circ}$ C/min to 200  $^{\circ}$ C then with 10  $^{\circ}$ C/min to 300  $^{\circ}$ C kept for 10 min. The injector temperature was 250  $^{\circ}$ C. The ion source, quadrupole and transfer line were held at 230  $^{\circ}$ C, 150  $^{\circ}$ C and 280  $^{\circ}$ C, respectively. The injection volume was 3  $\mu$ l in splitless mode. Quantification was performed using the external calibration method based on seven-point calibration curves in the range from 0.5 to 30  $\text{ng g}^{-1}$ .

#### 2.5. Quality assurance and quality control

Parameters that are usually taken into account throughout method validation are limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), recovery (%), repeatability, expressed as relative standard deviation (RSD, %). In every analytical batch made up of 6 samples (extracts), 1 blank sample, and 1 control standard mixture solution were inserted in order to identify any contamination during sample preparation and analysis, and to check instrument response against the calibration curve. The target compounds were not detected when the blank samples were analyzed. LOD and LOQ values for PCBs and OCPs were determined based on the ratio value of the signal-to-noise baseline (S/N) for the reference peaks of each



of compound and analyzed to the lowest calibration standard concentration converted to  $S/N = 3$  and  $S/N = 10$ , respectively for LOD and LOQ. Limit of detection for individual PCBs obtained by GC- $\mu$ ECD ranged from 0.003 to 0.008  $\text{ng g}^{-1}$  and for OCPs from 0.003 to 0.011  $\text{ng g}^{-1}$ , while limit of quantification ranged from 0.009 to 0.028  $\text{ng g}^{-1}$  for PCBs and from 0.010 to 0.037  $\text{ng g}^{-1}$  for OCPs. Limit of detection for individual PCBs obtained by GC-MS ranged from 0.004 to 0.008  $\text{ng g}^{-1}$  and for OCPs from 0.002 to 0.018  $\text{ng g}^{-1}$ , while limit of quantification ranged from 0.012 to 0.025  $\text{ng g}^{-1}$  for PCBs and from 0.005 to 0.438  $\text{ng g}^{-1}$  for OCPs.

Recoveries were determined by analyzing ten replicates of a sample fortified at 2  $\text{ng g}^{-1}$  concentration level in three consecutive days. The average recoveries of the PCBs and OCPs in the fortified samples obtained by GC- $\mu$ ECD ranged from 92.3% (PCB 28) to 96.4% (PCB 180) and from 79.1% (endosulfan I) to 96.2% ( $\beta$ -HCH). Relative standard deviations (RSD, %) were always lower than 20%. The average recoveries of the PCBs and OCPs in the fortified samples obtained by GC-MS ranged from 89.8% (PCB 28) to 95.8% (PCB 138) and from 77.9% (endosulfan I) to 104.2% (methoxychlor). Relative standard deviations (RSD, %) were always lower than 20%. For the further calculation, all the analytical results were corrected for the relevant recovery value. Intra-day precision was calculated as the relative standard deviation (RSD, %) of ten replicates per each level of the used control standards (10, 30, 100  $\text{ng mL}^{-1}$ ), while inter-day precision as RSD of the instrumental responses was obtained by analyzing standard solution at 10  $\text{ng mL}^{-1}$  during 3 consecutive days. Individual LOD, LOQ, recovery values, RSD and intra and inter-day precision obtained are presented in the Supporting Information (SI) Table SI-1.

## 2.6. Spatial analysis

Interpolation methods are extensively applied in the mapping processes to estimate the pollutants concentrations at unsampled sites (Xie et al., 2011). Spatial distribution patterns of OCCs were obtained using the Inverse Distance Weighted method (with a weight factor of 2.0, 10 neighboring samples) and ArcGIS 10.1 software (ESRI, Redlands, CA, USA) (Text SI-1) (Aichner et al., 2015; Salihoglu et al., 2011).

## 2.7. Statistical analysis

PCA was performed to evaluate relationships between PCBs (101, 153, 138, 180), DDTs (p,p'-DDE, p,p'-DDD and p,p'-DDT) and soil characteristics (pH and organic matter). Before the principle component analysis was carried out, correlation between PCBs, DDTs and soil characteristics (contents of organic matter, pH, and content of clay, silt and sand, and soil) was calculated using Pearson's correlation coefficient. The obtained results showed stronger correlation between evaluated compounds, pH and organic matter. Opposite to mentioned soil characteristics, no correlation was found between content of clay, silt and sand and PCBs/DDTs. As a consequence the content of clay, silt and sand were not further used in PCA. Due to providing reliable data for PCA half of detection limit value was substituted for sample results that were below the detection or quantitation limit (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007; Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010). PCB 28, 52 and other not detected OCPs were excluded from analysis, because at all sampling sites their concentrations were below limit of detection, and thus variance was equal to zero. The analysis was carried out after logarithmic transformation in order to correct the skewness of data typical for environmental contaminants. Varimax orthogonal rotation was used to get as many as possible positive loadings and to achieve a more meaningful and interpretable solution. According to the results of the Kaiser-Meyer-Olkin (KMO) and Bartlett

Sphericity tests, PCA resulted to be a suitable tool to run a multivariate analysis of the data set. The number of principal components (PCs) extracted from the variables was determined by Kaiser's rule. In order to interpret the significance of retained PCs in terms of the original variables, only those loadings (coefficients) whose absolute value was greater than 60% of the maximum coefficient of absolute value in each PC were considered (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007). Cluster analysis was used to classify similar observations into groups (Cachada et al., 2012). It can be considered to be an alternative to PCA.

The statistical analyses were performed in SPSS 20.0 for Windows (SPSS, USA) trial version. Paired *t*-test was used to compare the differences of PCBs and DDTs between seasons. The differences in levels of PCBs and DDTs contamination among four functional areas (recreational, schools, industrial, residential) were investigated using one-way ANOVA. Values equal or lower than 0.05 were accepted statistically significant.

## 2.8. Human health risk assessments

The total lifetime carcinogenic risks (TLCR) and total non-carcinogenic hazard quotient (TnHQ for children) for PCBs and DDTs covering the exposure routes of ingestion of soil, inhalation of volatiles and particulates emitted from soil and dermal contact with soil were estimated based on Regional Screening Levels (RSL) equations for residential soils (EPA, 2016) and are presented in the Supporting Information (Text SI-2). Exposure parameters used in the risk assessment are presented in Tables SI-2 and Tables SI-3. Similar approach has been used in several recent studies that reported cancer risk assessment attributable to PCBs and OCPs in soil (Li et al., 2015; Sun et al., 2016).

## 3. Results

### 3.1. Levels of polychlorinated biphenyls

Basic statistics for the individual and the total concentrations (the sum of all measured PCB congener concentrations) of PCBs in soil samples are given in Table SI-4 (Supporting Information). Statistic parameters were calculated for the whole set of the obtained results as well as for the PCBs contents of the formed sample groups (industrial, residential, recreational and school). The total concentrations varied from <LOD to 18.9  $\text{ng g}^{-1}$  with a mean and median values of 2.84  $\text{ng g}^{-1}$  and 1.21  $\text{ng g}^{-1}$  in winter and from <LOD to 24.6  $\text{ng g}^{-1}$  with a mean and median values of 3.27  $\text{ng g}^{-1}$  and 1.60  $\text{ng g}^{-1}$  in summer, respectively. Paired *t* - test was used to compare the differences among seasons. The results revealed that there was no significant difference between seasons i.e. the seasonal variation was rather stable.

The obtained levels of total PCBs were averaged over two seasons and the obtained mean concentration (3.05  $\text{ng g}^{-1}$ ) were compared with those in other cities, to evaluate the degree of pollution (Table 1). Comparing recorded PCB concentrations with other studies is generally complicate because of differences between the selected congeners and associated statistics (Vane et al., 2014). However, the six or seven indicator PCBs (28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180) were commonly used in PCBs analysis to demonstrate the status of PCBs contamination in environmental media (Jiang et al., 2011). Also, the data from the literature have to be interpreted with care because not all indicator PCBs were always screened or detected and some of the congeners were not separated from dioxin-like PCBs congeners under the chromatographic conditions. In this study, based on standard mixture of 6 PCBs (28, 52, 101, 138, 153 and 180), only 4 were determined, PCB 28 and 52 were always below LOD. The median value (1.27  $\text{ng g}^{-1}$ ) of  $\sum\text{PCB}^6$

**Table 1**  
Total PCBs concentrations in soil samples around the world ( $\text{ng g}^{-1}$ ).

Region	Land use	PCB number	Range	Mean	Median	Ref.
Novi Sad, Serbia	urban	6	<LOD–24.6	3.05	1.27	This study
Novi Sad, Serbia	urban	6	0.04–0.32	0.32	–	(Škrbić et al., 2007)
Pristina, Serbia	urban	6	0.17–168.57	–	–	(Gulan et al., 2017)
Sofia City, Bulgaria	urban	6	7.2–17.2	10.58	10.4	(Dimitrova et al., 2013)
London, UK	urban	7	–	21.40	–	(Vane et al., 2014)
Bursa, Turkey	urban	9	0.02–1.32	0.35	–	(Salihoglu et al., 2011)
Shanghai, China	urban	8	0.01–1.87	0.29	–	(Jiang et al., 2011)
Ljubljana, Slovenia	urban	5	0.67–29	–	2.1	(Cachada et al., 2009)
Glasgow, Scotland	urban	5	1.9–43	–	9.4	(Cachada et al., 2009)
Torino, Italy	urban	5	0.72–86	–	6.6	(Cachada et al., 2009)
Uppsala, Sweden	urban	5	0.54–47	–	2.3	(Cachada et al., 2009)

(PCB 28, 52, 101, 138, 153 and 180) in soil from Novi Sad was nearby similar with median values of  $\sum\text{PCB}^5$  (PCB 52, 101, 138, 153 and 180) in urban soil of Ljubljana ( $2.1 \text{ ng g}^{-1}$ ) and Uppsala, Sweden ( $2.2 \text{ ng g}^{-1}$ ), but is lower than in urban soil from Torino, Italy (median values of  $6.6 \text{ ng g}^{-1}$ ) and Glasgow, Scotland (median value of  $9.4 \text{ ng g}^{-1}$ ) (Cachada et al., 2009). The mean value ( $3.05 \text{ ng g}^{-1}$ ) in urban soil from Novi Sad of  $\sum\text{PCB}^6$  was lower than in urban soils from Sofia, Bulgaria  $\sum\text{PCB}^6$  (PCB 28, 52, 101, 138, 153 and 180)  $10.58 \text{ ng g}^{-1}$  (Dimitrova et al., 2013) and London UK  $\sum\text{PCB}^7$  (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 and 180)  $21.4 \text{ ng g}^{-1}$  (Vane et al., 2014). The obtained results were higher than in urban soil from Bursa, Turkey  $\sum\text{PCB}^9$  (PCB 28, 52, 89/101, 118, 138/163, 153, and 180)  $0.35 \text{ ng g}^{-1}$  (Salihoglu et al., 2011) and Shanghai, China  $\sum\text{PCB}^8$  (PCB 28, 52, 101/90, 118, 138, 153 and 180)  $0.28 \text{ ng g}^{-1}$  (Jiang et al., 2011). Level of total PCBs in the soil samples from Novi Sad, Serbia was in the range of PCBs concentrations in European background soils ( $0.05\text{--}97 \text{ ng g}^{-1}$ , mean  $7.5 \text{ ng g}^{-1}$ ) (Yi-Fan Li et al., 2010).

### 3.1.1. Spatial distribution of PCBs

Soils are considered to be a reservoir of PCBs and usable to obtain historical records about their production and use. PCBs have dynamical behavior, which causes consistent changes in contamination over different seasons (Guazzoni et al., 2011). The mean of total PCB concentration per each location was obtained by averaging the concentrations detected at “a” and “b” sites for particular location for winter and summer season. The distribution maps of total PCBs in both winter and summer soil samples, is illustrated in Fig. 2. Taking into consideration the results obtained for total PCBs concentration at 15 locations, the concentration ranges divided into six classes ( $<2 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $2\text{--}4 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $4\text{--}6 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $6\text{--}8 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $8\text{--}10 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $>10 \text{ ng g}^{-1}$ ) for winter and summer soil samples, in order to be able to compare the maps; seasonal and spatial. The levels of total PCBs concentration at 15 locations are marked with different shade. In the investigated summer soil samples the highest mean concentration were found at sampling locations **12** ( $13.5 \text{ ng g}^{-1}$ ), taken from green area near central bus station, next to the main railway station, followed by location **6** ( $8.25 \text{ ng g}^{-1}$ ) collected from grassland next to the residential multi-storey building. There is only a 2 km distance between **12** and **6** locations, which are both in the close vicinity of industrial zone in Novi Sad. These locations with elevated levels might mainly come from transformer and capacitor distributed area around these sampling locations (Jiang et al., 2011). Middle concentration was observed at sampling location **7** ( $5.52 \text{ ng g}^{-1}$ ) collected from the grassland around the church and **11** ( $4.09 \text{ ng g}^{-1}$ ) taken from industrial zone, followed by location **8** ( $3.59 \text{ ng g}^{-1}$ ), **2** ( $3.64 \text{ ng g}^{-1}$ ) and **5** ( $3.48 \text{ ng g}^{-1}$ ) taken from grassland (recreational area). Low concentrations (below  $2 \text{ ng g}^{-1}$ ) were observed in all other investigated soil samples where no obvious source inputs were located (Jiang et al., 2011). The highest mean concentration in winter soil

samples were found at sampling location **11** ( $12.0 \text{ ng g}^{-1}$ ) taken from industrial zone and location **8** ( $10.1 \text{ ng g}^{-1}$ ), collected in the city park with the skatepark and the children playground. Middle concentration was observed at sampling location **12** ( $4.36 \text{ ng g}^{-1}$ ), taken from green area whereas concentrations below  $2 \text{ ng g}^{-1}$  were observed at all other locations.

Comparison of  $\sum^6\text{PCBs}$  concentration from the same sampling locations, but within different distance (“a” and “b”) for summer and winter soil samples is illustrated at Fig SI-1. The general trend could not be seen, but the majority of locations had lower concentration in samples taken from the nearby roadside, both in summer and winter samples. In summer soil samples, only at six sampling location no. **2**, **4**, **5**, **8** (recreational), **14** (school) and **15** (industrial zone) the concentration of  $\sum^6\text{PCBs}$  were higher in samples taken away from the nearby roadside, whereas in winter soil samples, at the sampling location no. **8**, **10** (recreational), **6** (residential), **11** and **15** (industrial).

### 3.1.2. PCB congener profiles

Analysis of compositional patterns of PCBs congeners and homologs in environmental samples can provide information about source, behavior and environmental fates of PCBs (Jiang et al., 2011). Basic statistics for the individual and the total concentration of 6 PCBs ( $\sum^6\text{PCBs}$ ) in soil samples are given in Tables SI-4 and Fig SI-2. The portfolio of the congeners varies depending on the sampling sites; however PCBs 138, 153, and 180 were the most dominant, followed by PCB 101 (Fig SI-2). Congeners PCB 28 and 52 in all investigated samples were below limit of detection, which could be caused by volatilization/degradation process due to the age of the contamination. Despite the different concentrations range observed in all investigated sites where PCBs were detected, similar congener profiles was found; this is likely to be a result of different deposition intensities or soil retention/trapping capacity (Cachada et al., 2009). The highest variability in the concentration of the individual compounds for all investigated samples could be seen for PCB 101 (288% RSD), followed by PCB 138 (171% RSD). For PCB 153 and PCB 180 relative standard deviations were around 150%. The mean values of PCBs 101, 138, 153 and 180 (Tables SI-4) in summer and winter soil samples were almost the same indicated that the seasonal variation was rather stable.

### 3.1.3. Potential sources and the land use

The differences in levels of PCBs contamination among functional areas (industrial, residential, recreational and school) were also investigated and statistic parameters were presented in Tables SI-4. Mean values of total PCBs for all investigated samples (summer and winter) in school, industrial, recreational and residential area were  $1.10 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $4.53 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $2.52 \text{ ng g}^{-1}$  and  $5.74 \text{ ng g}^{-1}$ , respectively. The highest variability of total PCBs value

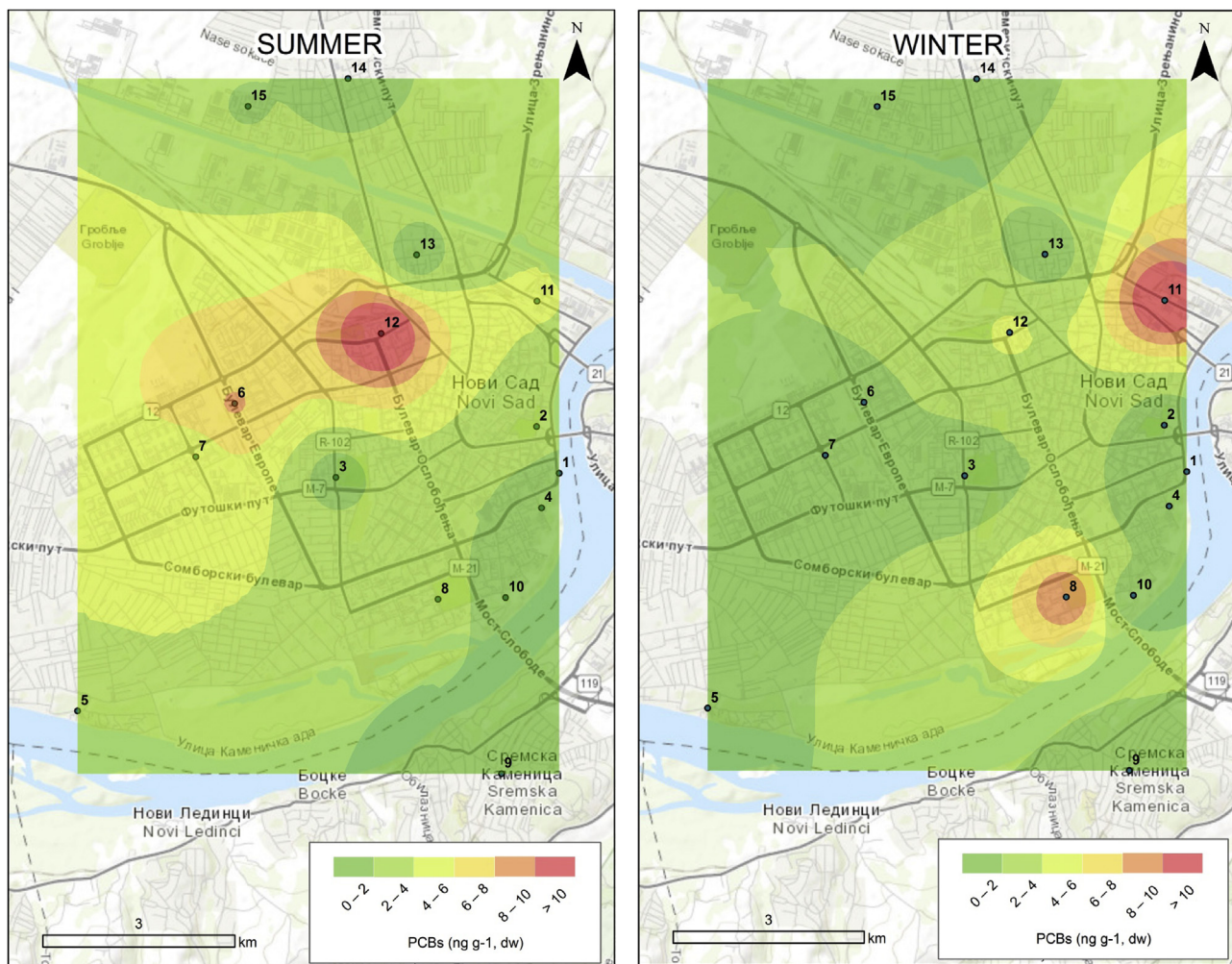


Fig. 2. Spatial distribution of PCBs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) in soil samples: (a) summer, (b) winter.

was seen for recreational area (156% RSD), followed by industrial zone (130% RSD), for school and residential variability were about 120% RSD. The differences in levels of PCBs contamination among four functional areas (recreational, schools, industrial, residential) and between the seasons were investigated using one-way ANOVA. The results of the ANOVA with a multiple comparison test indicated that there were no significant differences ( $p < 0.05$ ) observed between the four functional areas. Mean values of total PCBs in school, industrial, residential and recreational area were  $0.74 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $3.01 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $2.15 \text{ ng g}^{-1}$  and  $9.05 \text{ ng g}^{-1}$  in summer soil samples, whereas in winter soil samples  $6.05 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $3.13 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $2.44 \text{ ng g}^{-1}$  and  $1.47 \text{ ng g}^{-1}$ , respectively. Mean values indicated different concentration levels of total PCBs in winter and in summer season for school and recreational areas.

The results of the ANOVA with a multiple comparison test indicated that there were no significant differences ( $p < 0.05$ ) observed between the four functional areas for winter and summer seasons. Slightly higher level of PCBs in summer than in winter soil samples for sample locations 6, 7 and 12 could be vicinity of very traffic roads as dry and wet particle deposition depend on the volume fraction of particles in air as suggested by Glüge et al. (2016). Moreover, it has been demonstrated that there was a good correlation between deposition of PCBs and the volume fraction of particulate in air (Glüge et al., 2016).

### 3.2. Levels of organo-chlorinated pesticides

Among examined OCPs, DDTs (p,p' DDE, p,p' DDD and p,p' DDT) were only detected. The soil concentration of DDTs varied from  $<\text{LOD}$  to  $86.3 \text{ ng g}^{-1}$  with a mean value of  $7.6 \text{ ng g}^{-1}$  and median value of  $1.9 \text{ ng g}^{-1}$  in summer and from  $<\text{LOD}$  to  $183 \text{ ng g}^{-1}$  with a mean value of  $15.6 \text{ ng g}^{-1}$  and median value of  $3.15 \text{ ng g}^{-1}$  in winter. Unlike PCBs, the DDTs mean concentration was higher in winter than in summer. However, the result of the paired *t*-test indicated that there was no significant difference in the concentrations of DDTs among summer and winter season.

The variation of DDTs concentrations at each location in summer and winter soil samples is given on Fig. 3 by IDW maps. The concentration ranges divided into four classes (not detected (n.d.)– $5 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $5\text{--}20 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $20\text{--}50 \text{ ng g}^{-1}$ ;  $50\text{--}100 \text{ ng g}^{-1}$ ) for winter and summer soil samples, in order to be able to compare the maps; seasonal and spatial.

The highest concentration of DDTs in summer soil samples (Fig. 3a) were measured at sampling locations 2 ( $52.3 \text{ ng g}^{-1}$ ) taken from green zones of the city parks located in vicinity of the clinical complex and community health center, 14 ( $24.4 \text{ ng g}^{-1}$ ) school in the vicinity of hospital and kindergarden and 13 ( $13.3 \text{ ng g}^{-1}$ ) taken from school with single-family houses whereas in winter soil samples (Fig. 3b) at sampling locations 12 taken from green area near the station building and the railway ( $92.9 \text{ ng g}^{-1}$ ), 2



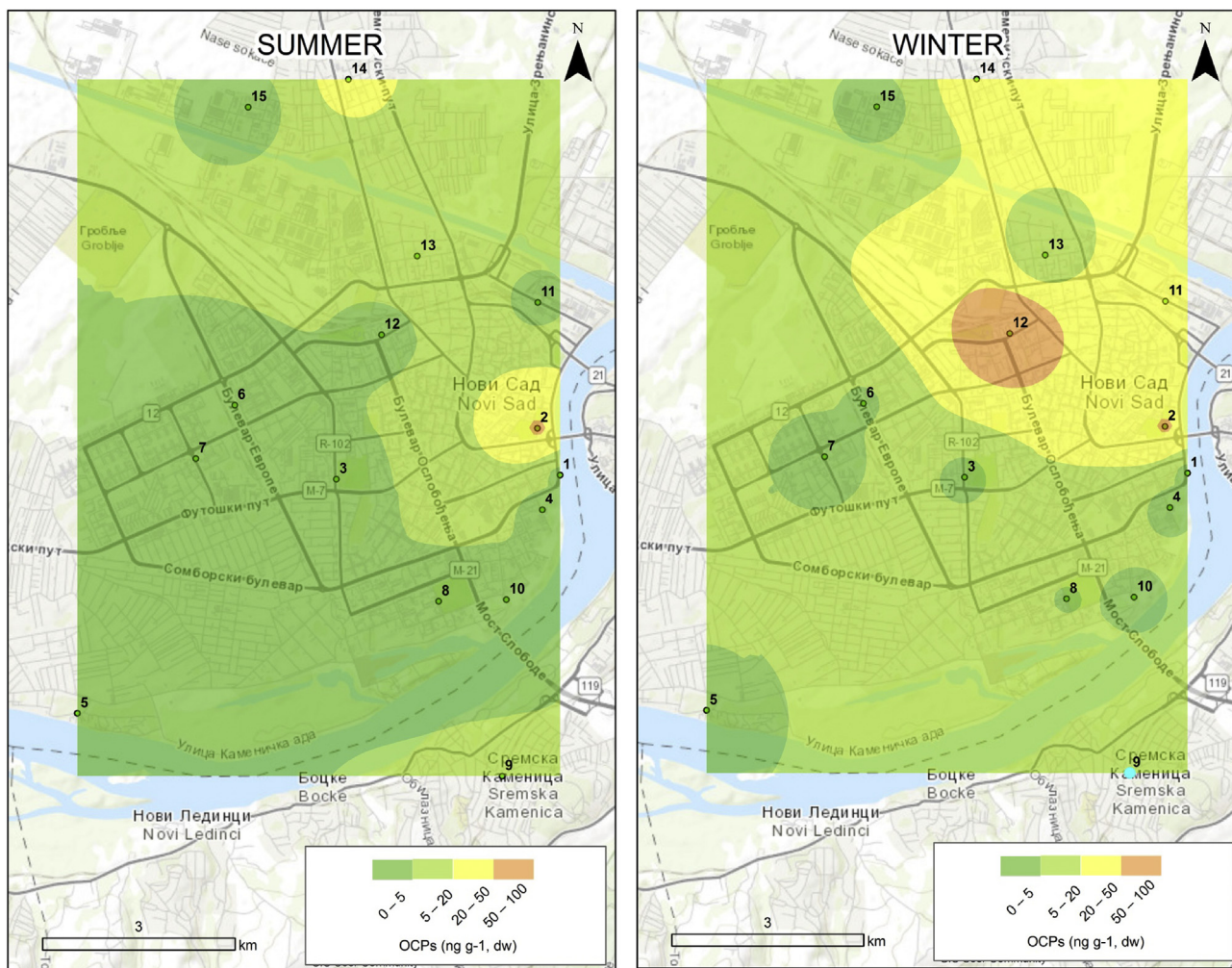


Fig. 3. Spatial distribution of DDTs in soil samples per location: (a) summer, (b) winter.

(51.8 ng g<sup>-1</sup>) and **14** (26.3 ng g<sup>-1</sup>). Samples taken from locations **2** and **14** showed elevated levels of DDTs in both seasons. For all the other locations concentration was below 10 ng g<sup>-1</sup> in both winter and summer soil samples. Although DDTs were prohibited in Serbia in the early 80s of the last century, DDTs have been used in a public health until 1994 (Čudić, 2011).

The total DDTs concentrations per sites in summer and winter soil samples for each location are presented in Fig SI-3. The general trend could not be seen, but the majority of locations had higher concentration in summer samples taken from the nearby roadside. In summer soil samples, only at four sampling location no. **3**, **4** (recreational), **12** (residential) and **11** (industrial zone) the concentration of DDTs were lower in samples taken from the away from nearby roadside, whereas for winter soil samples, at the sampling location no. **3**, **10** (recreational), **6** (residential), **11** (industrial) and **1**, **9**, **13**, **14** (school) the concentration of DDTs were lower in samples taken from the away from nearby roadside.

Descriptive statistics for concentrations of the p,p'-DDE, p,p'-DDD and p,p'-DDT and the sum of DDTs measured in 60 composite soil samples from Novi Sad are presented in Tables SI-5. p,p'-DDE and p,p'-DDD were the most dominant followed by p,p'-DDT in winter and summer samples, counting 45%, 25% and 6.5% of the sum DDTs on average in summer samples, whereas in winter samples 62%, 30% and 1.2%, respectively. The presence of p,p'-DDE in higher amounts indicates an aerobic degradation of p,p'-DDT in

soil or the long-range transport of p,p'-DDE as a results of the transformation of p,p'-DDT after release in the environment (Tarcau et al., 2013). DDT can biodegrade to DDE under aerobic conditions and to DDD under anaerobic conditions (Tarcau et al., 2013). DDT and its metabolites are essentially immobile in soil, becoming strongly absorbed onto the surface layer of soils (ATSDR, 2002).

The concentration ratio of p,p'-DDT/p,p'-(DDE + DDD) was used to determine the DDTs input history (Karadeniz and Yeniso-Yakarakas, 2015; Li et al., 2015; Wang et al., 2008). In our study, the calculated ratio for all investigated sites was lower the 1 indicating old burdens. The levels of DDTs determined in this study were lower than those in urban soil from Romania (range 4.4–79 ng g<sup>-1</sup> mean 19.90 ng g<sup>-1</sup>) (Tarcau et al., 2013), arable land in Europe (range 4.0–1018.3 ng g<sup>-1</sup> mean 113.70 ng g<sup>-1</sup>) and grassland in Europe (range 2.04–28.20 ng g<sup>-1</sup> mean 12.19 ng g<sup>-1</sup>) (Holoubek et al., 2009) (Table 2).

#### 4. OCCs concentrations in relation to soil properties

Organic matter (OM) ranged from 0.2 to 5.7% (mean value of 2.93%) in soil samples, which means that the soils are weakly to moderately fortified with organic matter. pH ranged from 7.2 to 8.9 (mean value of 7.8%), which suggests alkaline conditions.

Regarding the PCA results showed that three principal components together represented 65% of the total variance (Table 3). PC1

**Table 2**  
Mean, range values of DDTs in soil samples, ng g<sup>-1</sup>.

Region	Land use	No of samples	Range	Mean	References
Novi Sad, Serbia	Urban	60	<LOD-183	11.6	This paper
Novi Sad, Serbia	Urban	5	<0.1–10.40	7.76	(Škrbić et al., 2007)
Moldavia, Romania	Far from roads	16	4.4–79	19.90	(Tarcau et al., 2013)
Europe	Arable	39	4.0–1018.3	113.70	(Holoubek et al., 2009)
Europe	grassland	22	2.04–28.20	12.19	(Holoubek et al., 2009)
Romania	Rural and urban	17	nd–889	191	(Ene et al., 2012)
Romania	various sites with anthropogenic activity	10	nd–889	300	(Ene et al., 2012)
Nowshera district, Pakistan	Urban, industrial, agricultural	28	1.4–60	20	(Zehra et al., 2015)

**Table 3**  
Factor loading (varimax rotated) for organochlorinated compounds and soil characteristics (marked loadings are higher than 60% of maximum loading on each PC in absolute value).

	PC1	PC2	PC3
PCB 101	-0.073	<b>0.748</b>	-0.056
PCB 153	0.126	<b>0.581</b>	<b>0.603</b>
PCB 138	0.140	<b>0.757</b>	0.195
PCB 180	0.053	<b>0.526</b>	<b>0.702</b>
4,4'-DDE	<b>0.859</b>	0.168	0.088
4,4'-DDD	<b>0.863</b>	0.143	-0.188
4,4'-DDT	0.097	0.149	<b>0.495</b>
OM	<b>0.713</b>	-0.231	0.220
pH	0.118	0.272	<b>-0.776</b>

(accounting for 30% of the total variance) was influenced by 4,4'-DDE, 4,4'-DDD and OM having loadings 0.859, 0.863, 0.713, respectively. Positive correlation was found among 4,4'-DDE, 4,4'-DDD with OM, which indicates that organic matter plays an important role in the distribution and sorption of these compounds in soil, which was in accordance with Zehra et al. (2015). PC2 (accounting for 21% of the total variance) was related to the content of the PCB 101, 153, 138 and 180 with loading values of 0.748, 0.581, 0.757 and 0.526, respectively. No relationship was found among PCBs and soil characteristics. The possible reason for this could be thorough environmental mixing of PCBs in urban areas, where there is not a single source but several point and diffuse sources (Cachada et al., 2012; Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007). PC3 (accounting for 13.93% of the total variance) was influenced by PCB 153, 180, 4,4'-DDT and pH with loading values of 0.603, 0.702, 0.495 and -0.776, respectively. Negative correlation was found among PCB 153, 180, 4,4'-DDT with pH. Moreover, no significant correlation PCBs and OCPs with soil characteristics were reported in study undertaken by Sun et al. (2016), while Holoubek et al. (2009) observed strong correlation of PCBs and OCPs with OM in carbon rich forest soil.

A dendrogram of cluster analysis of autoscaled PCBs, DDTs contents and soil characteristics using Ward's method as an amalgamation rule and the squared Euclidean distance as a measure of the proximity between samples is shown in Figure SI-4. PCB 153, 180 and 138 forms one group, while the PCB 101 and 4,4'-DDT formed the second group, which may indicate their common origin in the investigated soil samples - atmospheric deposition. Characteristics of the soil pH and OM are in the second group, while 4,4'-DDE and 4,4'-DDD formed the third group. Results CA partially agree with the results of grouping variables obtained using PCA.

## 5. Compliance with the relevant guidelines

In order to rank the soil samples in accordance to the obtained PCBs levels, the results were compared with the national and some international guidelines on PCBs in soils. According to the Serbian

national limits for PCBs in soil (Official Bulletin of the Republic of Serbia (2010)) target value for sum of 6 PCBs (28, 52, 101, 138, 153 and 180) and intervention value for sum of 7 PCBs (apart from the above mentioned, PCB 118 is also taken into account) in soil samples with organic matter (OM) less than 30% are 0.02 mg kg<sup>-1</sup> and 1 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. Only in one soil sample (12bs) taken near central bus station, next to the main railway station, showed the concentration for  $\sum^6$  PCBs slightly higher (24.6 ng g<sup>-1</sup>) than the target value sets by the Serbian legislation; nevertheless, soil from all the other analyzed locations were below target value.

The concentration of DDTs in the soils of Novi Sad was compared with the corresponding target value according to the Serbian national limits for DDTs in soil (Official Bulletin of the Republic of Serbia (2010)). Maximum allowed concentration for sum of DDTs (p,p'-DDE, p,p'-DDD and p,p'-DDT) and remediation concentration for sum of DDTs in soil samples with organic matter (OM) less than 30% are 0.01 mg kg<sup>-1</sup> and 4 mg kg<sup>-1</sup>, respectively. The content of DDTs in the investigated soil samples were lower than MAC except for samples taken from sampling sites: 2a (86.3 ng g<sup>-1</sup>), 2b (18.3 ng g<sup>-1</sup>), 13 a (23.5 ng g<sup>-1</sup>) and 14 a (48.0 ng g<sup>-1</sup>) in summer soil samples whereas in winter soil samples taken from sampling sites: 2a (102 ng g<sup>-1</sup>), 9b (14.8 ng g<sup>-1</sup>), 11b (47.7 ng g<sup>-1</sup>), 12 a (182 ng g<sup>-1</sup>), 14a (11.4 ng g<sup>-1</sup>) and 14 b (41.2 ng g<sup>-1</sup>). The content of DDTs in the all investigated soil samples was much lower than RM so no further action is necessary.

## 6. Health risk assessment

The human risk assessment of PCBs and OCPs were evaluated individually for summer and winter soil samples. The total lifetime carcinogenic risk (TLCR) values for all sampling sites are presented in Figures SI-5 and 6. The TLCR at all sampling locations are below 10<sup>-6</sup> for PCBs and DDTs, indicating that the lifetime cancer risk was acceptable. The highest risks for PCBs and DDTs were from the ingestion exposure, followed by dermal contact, and the inhalation both in winter and summer soil samples. The human risk assessment of PCBs and DDTs has been the subject of various international studies. The average level of TLCR for PCBs (2.4 × 10<sup>-8</sup>) found in soil samples of Novi Sad was rather similar to those average TLCR found in cities Lisbon (3.2 × 10<sup>-8</sup>) and Viseu (2.1 × 10<sup>-8</sup>) reported by Cachada et al. (2012), but lower than average TLCR from Beijing, China (2.2 × 10<sup>-7</sup>) for residential soil (Li et al., 2015) and the TLCR (results were given as the range of TLCR from 10<sup>-7</sup> to 10<sup>-6</sup>) found in soil from Kenya (Sun et al., 2016). Regarding the TLCR for DDTs to the best of our knowledge in the scientific literature there are only the data for TLCR for the sum of total investigated OCPs. For example, average TLCR calculated for DDTs (6.9 × 10<sup>-9</sup>) in presented study (as the DDTs were only quantified) was lower than average value for TLCR for DDTs and HCHs (5.29 × 10<sup>-7</sup>) found in Beijing, China (Li et al., 2015).

The non-carcinogenic risk for PCBs and 4,4'-DDT was determined as the total non-carcinogenic hazard quotient (TnHQ) for



child individually (Sun et al., 2016). TnHQs values for PCBs at sampling sites are presented in Figure SI-7. When comparing all sampling sites, maximum TnHQ for PCBs (0.014) was determined in sample taken from sampling site 12 b during summer season from green area near the station building and the railway, which suggest that the chronic non-carcinogenic risk of PCBs for children in soils was low enough. 4,4'-DDT were detected only at 4 sampling sites during summer (2a, 4a, 8a and 11b) and at sampling sites 8a and 11b during winter. Maximum TnHQ for 4,4'-DDT ( $4 \times 10^{-4}$ ) was determined at sampling site 2a along busy boulevard in front of the park during summer, which was a few orders below target level of 0.1. TnHQ for 4,4'-DDT, 4,4'-DDE and 4,4'-DDD were not calculated due to the data for RfD were not provided (Sun et al., 2016). These results can suggest that Novi Sad urban area is "suitable as residential".

## 7. Conclusion

The present study showed spatial and seasonal variation of organochlorine compounds (PCBs and DDTs) in urban soils from Novi Sad. Although the use of PCBs and DDTs were banned decades ago, they were detected in almost all soil samples indicating their ubiquitous environmental presence in the Novi Sad city. The mean values of PCBs indicate that the seasonal variation is rather stable. Level of total PCBs in the soil samples from Novi Sad, Serbia was in the range of PCBs concentrations in European background soils ( $0.05\text{--}97 \text{ ng g}^{-1}$ , mean  $7.5 \text{ ng g}^{-1}$ ). Among examined OCPs, DDTs (p,p' DDE, p,p' DDD and p,p' DDT) were only detected. Unlike PCBs, DDTs mean concentration was higher in winter than in summer. However, the result of the paired *t*-test indicated that there was no significant difference in the concentrations of DDTs among summer and winter season. Obtained levels were lower to those reported in literature for other cities in which soil samples analysis were carried out.

PCA and CA were used for analysis of correlation between OCCs and soil characteristics. No relationship was found among PCBs and soil characteristics, while positive correlation was found among 4,4'-DDE, 4,4'-DDD with OM.

Additionally, this study brings the first results on the cancer risks assessment in Serbia and the whole Western Balkan region, bridging the gap between the existing PCBs and OCPs monitoring studies and the lack of data on the risks posed by the unintentional exposure to PCBs and OCPs present in soil.

## Acknowledgements

The data presented here were obtained within the project no. 172050 supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.04.062>.

## References

Aichner, B., Bussian, B.M., Lehnik-Habrink, P., Hein, S., 2015. Regionalized concentrations and fingerprints of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in German forest soils. *Environ. Pollut.* 203, 31–39. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.03.026>.  
 ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2002. Toxicological Profile for DDT, DDE, and DDD. U.S. Department of Health and Human Services. Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry. <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.pdf> (Accessed 10 February 2017).  
 Cachada, A., Lopes, L.V., Hursthouse, A.S., Biasioli, M., Grčman, H., Otobong, E., Duarte, A.C., 2009. The variability of polychlorinated biphenyls levels in urban

soils from five European cities. *Environ. Pollut.* 157, 511–518. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.002>.  
 Cachada, A., Pato, P., Rocha-Santos, T., da Silva, E.F., Duarte, A.C., 2012. Levels, sources and potential human health risks of organic pollutants in urban soils. *Sci. Total Environ.* 430, 184–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.075>.  
 Čudić, V., 2011. Upravljanje otpadom koji se sastoji, sadrži ili je kontaminiran sa PCB ili POPs u Republici Srbiji. In: Strengthening Institutional Capacity in Hazardous Waste Management-Presentation and Discussions. <https://www.miteco.rs/images/resursi/POPs-and-PCB-waste-management-serbia.pdf> (Accessed 10 February 2017).  
 Dimitrova, A., Stoyanova, Y., Tachev, A., 2013. Distribution and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Sofia City, Bulgaria. In: *Biochemistry and Medical Chemistry; Recent Advances in Chemical Engineering, Biochemistry and Computational Chemistry International Conference; 4th, Biochemistry and Medical Chemistry; Recent Advances in Chemical Engineering, Biochemistry and Computational Chemistry*, pp. 48–54.  
 Ene, A., Bogdevich, O., Sion, A., 2012. Levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in topsoils from SE Romania. *Sci. Total Environ.* 439, 76–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.09.004>.  
 Glüge, J., Bogdal, C., Scheringer, M., Hungerbühler, K., 2016. What determines PCB concentrations in soils in rural and urban areas? Insights from a multi-media fate model for Switzerland as a case study. *Sci. Total Environ.* 550, 1152–1162. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.097>.  
 Guazzoni, N., Comolli, R., Mariani, L., Cola, G., Parolini, M., Binelli, A., Tremolada, P., 2011. Meteorological and pedological influence on the PCBs distribution in mountain soils. *Chemosphere* 83, 186–192. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.12.043>.  
 Gulan, L., Milenkovic, B., Zeremski, T., Milić, G., 2017. Chemosphere Persistent organic pollutants, heavy metals and radioactivity in the urban soil of Pristina City, Kosovo and Metohija. *Chemosphere* 171, 415–426. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.12.064>.  
 Holoubek, I., Dušek, L., Šánka, M., Hofman, J., Čupr, P., Jarkovský, J., Klánová, J., 2009. Soil burdens of persistent organic pollutants—Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. *Environ. Pollut.* 157, 3207–3217. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2009.05.031>.  
 Hussien, A., Westbom, R., Megersa, N., Mathiasson, L., Björklund, E., 2006. Development of a pressurized liquid extraction and clean-up procedure for the determination of  $\alpha$ -endosulfan,  $\beta$ -endosulfan and endosulfan sulfate in aged contaminated Ethiopian soils. *J. Chromatogr. A* 1103, 202–210. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2005.11.025>.  
 IARC (International Agency for Research on Cancer), 2015. Polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. In: WHO-IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, vol. 107. <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol107/mono107.pdf> (Accessed 10 February 2017).  
 Jiang, Y., Wang, X., Zhu, K., Wu, M., Sheng, G., Fu, J., 2011. Polychlorinated biphenyls contamination in urban soil of Shanghai: level, compositional profiles and source identification. *Chemosphere* 83, 767–773. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.02.077>.  
 Kabir, E.R., Rahman, M.S., Rahman, I., 2015. A review on endocrine disruptors and their possible impacts on human health. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 40, 241–258. <http://dx.doi.org/10.1016/j.etap.2015.06.009>.  
 Karadeniz, H., Yenisoay-Karakaş, S., 2015. Spatial distributions and seasonal variations of organochlorine pesticides in water and soil samples in Bolu. *Turk. Environ. Monitor. Assess* 187 (94). <http://dx.doi.org/10.1007/s10661-015-4329-5>.  
 Klánová, J., Kohoutek, J., Čupr, P., Holoubek, I., 2007. Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? Part 2: Passive air sampling network. *Environ. Int.* 33, 727–735. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envint.2007.02.005>.  
 Li, Yi-Fan, Harner, T., Liu, L., Zhang, Z., Ren, N.-Q., Jia, H., Sverko, E., 2010. Polychlorinated biphenyls in global air and surface soil: distributions, air-soil exchange, and fractionation. *Eff. Environ. Sci. Technol.* 44, 2784–2790.  
 Li, J., Huang, Y., Ye, R., Yuan, G.-L., Wu, H.-Z., Han, P., Fu, S., 2015. Source identification and health risk assessment of Persistent Organic Pollutants (POPs) in the topsoils of typical petrochemical industrial area in Beijing, China. *J. Geochem. Explor.* 158, 177–185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jexplo.2015.07.014>.  
 Official Bulletin of the Republic of Serbia, 2010. Uredba o program sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa (Directive on systematic soil quality control program, indicators for soil degradation risk assessment and methodology for remediation programs) 88/2010.  
 Ružičkova, P., Klánová, J., Čupr, P., Lammel, G., Holoubek, A., 2008. An assessment of air - soil exchange of polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides across Central and Southern Europe. *Environ. Sci. Technol.* 42, 179–185.  
 Salihoglu, G., Salihoglu, N.K., Aksoy, E., Tasdemir, Y., 2011. Spatial and temporal distribution of polychlorinated biphenyl (PCB) concentrations in soils of an industrialized city in Turkey. *J. Environ. Manag.* 92, 724–732. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.019>.  
 Škrbić, B., Čupić, S., 2004. Trace metal distribution in surface soils of Novi Sad and bank sediment of the Danube River3522. *J. Environ. Sci. Health A* 39, 1547–1558. <http://dx.doi.org/10.1081/ESE-120037853>.  
 Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2010. Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. *Chemosphere* 80, 1360–1369.

- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2007. Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. *Chemosphere* 68, 2144–2152. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2007.01.083>.
- 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. *J. Environ. Sci. Health B* 42, 311–319. <http://dx.doi.org/10.1080/03601230701229312>.
- Škrbić, B.D., Ji, Y., Đurišić-Mladenović, N., Zhao, J., 2016. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *J. Hazard Mater* 312, 272–279. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.03.045>.
- Sun, H., Qi, Y., Zhang, D., Li, Q.X., Wang, J., 2016. Concentrations, distribution, sources and risk assessment of organohalogenated contaminants in soils from Kenya, Eastern Africa. *Environ. Pollut.* 209, 177–185. <http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2015.11.040>.
- Tarcu, D., Cucu-Man, S., Boruvkova, J., Klanova, J., Covaci, A., 2013. Organochlorine pesticides in soil, moss and tree-bark from North-Eastern Romania. *Sci. Total Environ.* 456–457, 317–324. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.03.103>.
- USEPA, 2016. Regional Screening Levels (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites. <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/> (Accessed on 10 02 2017).
- Vane, C.H., Kim, A.W., Beriro, D.J., Cave, M.R., Knights, K., Moss-Hayes, V., Nathanail, P.C., 2014. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) and polychlorinated biphenyls (PCB) in urban soils of Greater London, UK. *Appl. Geochem* 51, 303–314. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apgeochem.2014.09.013>.
- Wang, X., Wang, D., Qin, X., Xu, X., 2008. Residues of organochlorine pesticides in surface soils from college school yards in Beijing, China. *J. Environ. Sci.* 20, 1090–1096. [http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62154-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62154-3).
- Wang, W., Wang, Y., Zhang, R., Wang, S., Wei, C., Chaemfa, C., Yu, K., 2016. Seasonal characteristics and current sources of OCPs and PCBs and enantiomeric signatures of chiral OCPs in the atmosphere of Vietnam. *Sci. Total Environ.* 542, 777–786. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.10.129>.
- Wu, S., Xia, X., Yang, L., Liu, H., 2011. Distribution, source and risk assessment of polychlorinated biphenyls (PCBs) in urban soils of Beijing, China. *Chemosphere* 82, 732–738. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.10.090>.
- Xie, Y., Chen, T., Bin Lei, M., Yang, J., Guo, Q.J., Song, B., Zhou, X.Y., 2011. Spatial distribution of soil heavy metal pollution estimated by different interpolation methods: Accuracy and uncertainty analysis. *Chemosphere* 82, 468–476. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.09.053>.
- Yu, Y., Li, Y., Shen, Z., Yang, Z., Mo, L., Kong, Y., Lou, I., 2014. Occurrence and possible sources of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) along the Chao River, China. *Chemosphere* 114, 136–143. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.095>.
- Zehra, A., Eqani, S.A.M.A.S., Katsoyiannis, A., Schuster, J.K., Moeckel, C., Jones, K.C., Malik, R.N., 2015. Environmental monitoring of organo-halogenated contaminants (OHCs) in surface soils from Pakistan. *Sci. Total Environ.* 506–507, 344–352. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.10.055>.
- Zhang, Z.L., Leith, C., Rhind, S.M., Kerr, C., Osprey, M., Kyle, C., McKenzie, C., 2014. Long term temporal and spatial changes in the distribution of polychlorinated biphenyls and polybrominated diphenyl ethers in Scottish soils. *Sci. Total Environ.* 468–469, 158–164. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.08.029>.
- Zhao, Z., Zeng, H., Wu, J., Zhang, L., 2013. Organochlorine pesticide (OCP) residues in mountain soils from Tajikistan. *Environ. Sci. Process Impacts* 15, 608–616. <http://dx.doi.org/10.1039/c2em30849e>.



# Occurrence, seasonal variety of organochlorine compounds in street dust of Novi Sad, Serbia, and its implication for risk assessment

Biljana D. Škrbić<sup>a,\*</sup>, Vesna Marinković<sup>a,b</sup>

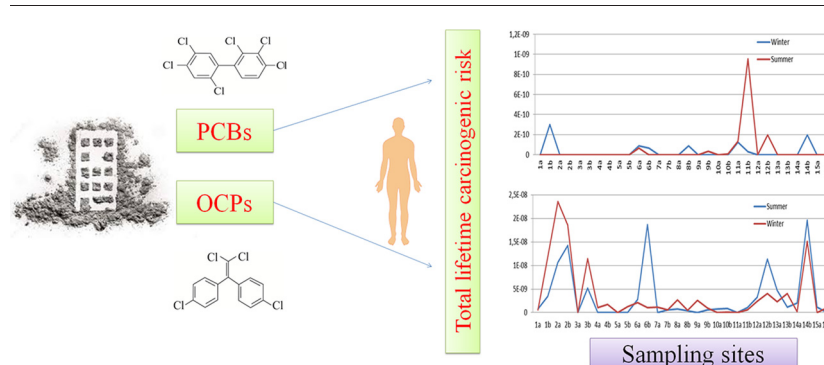
<sup>a</sup> University of Novi Sad, Faculty of Technology Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Serbia

<sup>b</sup> Higher Education Technical School of Professional Studies, Školska 1, 21000 Novi Sad, Serbia

## HIGHLIGHTS

- The first study on 6 PCBs and 18 OCPs in street dust from Serbia
- The street dust was sampled from different functional areas.
- Spatial and seasonal variation of PCBs and OCPs were estimated.
- Human risk assessment shows that Novi Sad urban area is “suitable as residential”.
- Spatial regression is used to account for correlation between soil and street dust.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 10 October 2018

Received in revised form 10 January 2019

Accepted 12 January 2019

Available online 15 January 2019

Editor: Adrian Covaci

### Keywords:

Polychlorinated biphenyls

Organochlorine pesticides

Street dust

Health risk assessment

Seasonal variation

## ABSTRACT

The paper presents a study of organochlorine compounds in street dust, an often forgotten aspect of urban environmental pollution. Six different polychlorinated biphenyls (PCBs) and eighteen organochlorine pesticides (OCPs) were monitored in terms of levels, distribution, seasonal variation and health risks. Street dust samples were collected from fifteen urban locations in Novi Sad including schools, recreational areas, residential and industrial zones. Street dust concentration of PCBs ranged from less than the limit of detection (<LOD) to  $12.1 \text{ ng g}^{-1}$  (mean =  $0.58 \text{ ng g}^{-1}$ ) in summer and from <LOD to  $3.82 \text{ ng g}^{-1}$  (mean =  $0.45 \text{ ng g}^{-1}$ ) in winter. Among the investigated OCPs, only dichlorodiphenyltrichloroethanes (DDTs) were detected - their concentration varied from <LOD to  $34.7 \text{ ng g}^{-1}$  (mean =  $6.2 \text{ ng g}^{-1}$  and median =  $1.4 \text{ ng g}^{-1}$ ) in summer to  $50.5 \text{ ng g}^{-1}$  (mean =  $7.1 \text{ ng g}^{-1}$  and median =  $2.0 \text{ ng g}^{-1}$ ) in winter. Principal component analysis indicated a positive correlation among PCB 101, PCB 153 and pH as well as between PCB 138 and organic matter. Regression analysis revealed that distribution trends of DDTs between the soil and street dust samples are significantly correlated in the recreational areas. The average level of total lifetime carcinogenic risk (TLCR) for PCBs ( $3.7 \times 10^{-9}$ ) and DDTs ( $3.6 \times 10^{-9}$ ) found in Novi Sad street dust samples were well below the unacceptable level of  $10^{-6}$ , indicating that the lifetime cancer risk was acceptable. It was also found that the seasonal variations were not significant.

© 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

World's urban population has increased from 751 million in 1950 to 4.2 billion in 2018 (United Nations, 2018). Nowadays, more than half of

\* Corresponding author.

E-mail address: [biljana@tf.uns.ac.rs](mailto:biljana@tf.uns.ac.rs) (B.D. Škrbić).

people lives in urban areas, with numbers rising over 80% in some developed countries. The outdoor air pollution has become a major environmental health problem in European cities (European Environment Agency, 2017) as well as in many other parts of the globe (Huang et al., 2014). According to the reports on air quality in Europe (EEA, 2017), concentrations of particulate matter repeatedly exceed the EU limit value in large parts of Europe. Street dust is the first sink of urban atmospheric particulate matter as well as of organic and inorganic pollutants. Therefore, street dust pollution could be a good indicator of prolonged atmospheric contamination and the environmental fate/pathways of inorganic or organic compounds, which tends to reflect potential non-point sources near the sampling sites (Cheng et al., 2011; Ram et al., 2014; Klees et al., 2015). As the carrier of pollutants, street dust not only affects urban air quality but also directly threatens public health (Cheng et al., 2011). Persistent bio-accumulative and toxic (PBT) chemicals are of particular concern. Among them, both PCBs and OCPs have attracted considerable political and scientific interest, especially when accidental releases resulted in dispersed contamination far from source regions (Nadal et al., 2015). From the middle of the 20th century, PCBs and OCPs, both highly toxic, have become common environmental contaminants because of their widespread use, persistence in the environment and bioaccumulation through the food chain (Ward et al., 2009). All these pollutants move from the air and water into the soil and plants, and then to animals and humans having detrimental impact on the environment and human health (Yuan et al., 2013). From the 1930s, PCBs were used in many industrial processes, mostly in fire-resistant transformers and insulating condensers. Although PCB production ended in the late 1970s, the majority of the cumulative world production, estimated at around 1.2 to 1.3 million t, is still in the environment (Harrad et al., 2009; El-Shahawi et al., 2010). The cumulative global consumption of the intentionally produced PCBs was almost 97% in the Northern Hemisphere, approximately 18% of the total had been used between 40th and 42th northern latitude (Breivik et al., 2002). Organochlorine pesticides were extensively used for pest and disease control since the 1940s in agriculture, houses, gardens, and veterinary practices. Production of OCPs in the Republic of Serbia, started in 1947, in the beginning included only production of DDTs in “Zorka - Zaštita bilja” in Šabac. Production capacities were dimensioned for annual production of 600 t and its production had ceased in the early seventies. Other compounds (aldrin, dieldrin, endrin, toxaphene, chlordane, heptachlor and hexachlorobenzene) were imported as technical products and preparations were formulated and done from them in factories “Zorka - Zaštita bilja” in Šabac, “Tupa” in Kruševac and “Galenika-Fitofarmacija” in Zemun. OCPs listed in the Stockholm Convention were prohibited from agricultural trading and use in Serbia during the seventies and the eighties of the last century. Use of DDTs in the sector of public health had ceased in the early nineties of the last century (UNEP, 2010). They are hydrophobic, resistant to degradation and accumulate in soil and sediments (Annamalai and Namasivayam, 2015). Despite the worldwide restriction by the Stockholm convention (2001), which aims to eliminate and, when it is not possible, regulate emissions and discharges of PCBs and OCPs, these chemicals are still found in the environment. Studies on environmental pollution mainly use statistical methods for the processing results. However, environmental data have a spatial structure and thus many statistical methods do not consider the spatial or temporal component of the same phenomena. Therefore, the study of environmental contamination is not so interesting until spatial and/or time coordinates are known. Spatial distribution of pollutants and the visualization of the results are important for better understanding sources of pollution, receptors and exposure routes where there may be human - polluted environment interaction. An important system used to manage spatial data and associated features is the Geographic Information System (GIS). GIS is computer information software for the collection, processing, archiving, analysis and display of spatial information (Poggio and Vrščaj, 2009). Using computer software GIS is one of the most popular

techniques for implementing spatial analysis. Today, GIS technology integrates common operations with databases such as queries, searches, statistical analysis with the possibility of visualization and spatial analysis of maps. Information on the degree of environmental pollution and risk assessment for human health is interpreted differently and used by readers, depending on their previous experience, expertise and needs. Furthermore, the transmission of information to the language of the map allows the individual to make decisions regarding his health. That makes GIS an advanced system that supports decision-making (Jovanović et al., 2012). Environmental data have a spatial structure and often two points on a smaller distance are more similar than those located at a greater distance. Consequently, correlations between the points are proportional to the inverse distance between them. In studies about soil quality examination, the inverse distance weighting, IDW is often used as an alternative to geostatistic methods primarily due to the speed of performance, practical and easy interpretation.

Additionally, human risk assessment of contaminated dust shows that DDTs and PCBs are regarded as the main factor for developing cancer, particularly in children through ingestion as the main route of exposure to dust (Sohail et al., 2018). Different studies were carried out in order to investigate levels of persistent organic compounds, such as polycyclic aromatic hydrocarbons (Wang et al., 2010; Jiang et al., 2014; Tuyen et al., 2014) phthalic acid esters (Škrbić et al., 2016) and heavy elements (Yetimoglu et al., 2007; Gope et al., 2017) in urban street dust. Moreover, to date, different studies were carried out to investigate the PCBs and OCPs concentrations in indoor dust globally (Dirtu et al., 2012; Ali et al., 2013; Meng et al., 2016). However, there are relatively few studies that have examined the levels of PCBs and OCPs in street dust (Irvine, 1998; Cheng et al., 2011; Klees et al., 2015; Chakraborty et al., 2016; Sohail et al., 2018).

To our best knowledge, this is the first study about the presence of PCBs and OCPs in street dust in Novi Sad, Serbia, and Western Balkan countries, their correlation, spatial and seasonal distribution and health risks. Additionally, information about spatial and seasonal variation of PCBs and OCPs is presented by using the geographical information system. Furthermore, linear regression analysis was used to describe the correlations between DDTs in street dust samples, and previously determined and published results for soil samples from the same sampling locations (Škrbić et al., 2017a).

## 2. Material and methods

### 2.1. Sampling and analysis

The study was undertaken in Novi Sad (urban), the second largest city of Serbia with a population of about 300,000, and population density of 487 per km<sup>2</sup>. The city lies at the intersection of 45°20' northern latitude and 19°51' eastern longitude. The study area is given in Fig. 1. Sixty composite street dust samples were collected, in each season including July 2014 (summer) and March 2015 (winter), from 15 locations (30 samples each season). Sampling was done as described in Škrbić et al., 2016; Škrbić et al., 2017a, 2017b; Škrbić et al., 2018. Street dust was taken by using a broom with plant fibers. Five sub-samples were collected from each site to obtain the composite street dust samples, within the area of 50 × 50 m, while in park locations within the area of 100 × 100 m. The locations (coded from 1 to 15) were chosen in order to present places with different patterns of source-pathway-receptors, such as school yards, recreational areas (e.g. parks, river banks), residential areas and industrial zones. In order to capture the short-range variability of the PCBs and OCPs distribution, at each location, the street dust samples were taken from two sites, one along the nearest road (coded “a”) and the other far from that road, e.g. in the schoolyard, (coded “b”). After collecting street dust samples, appropriate preparations were made, consisting of the following operations: drying the sample overnight, removing of foreign materials such as, stones, insects,



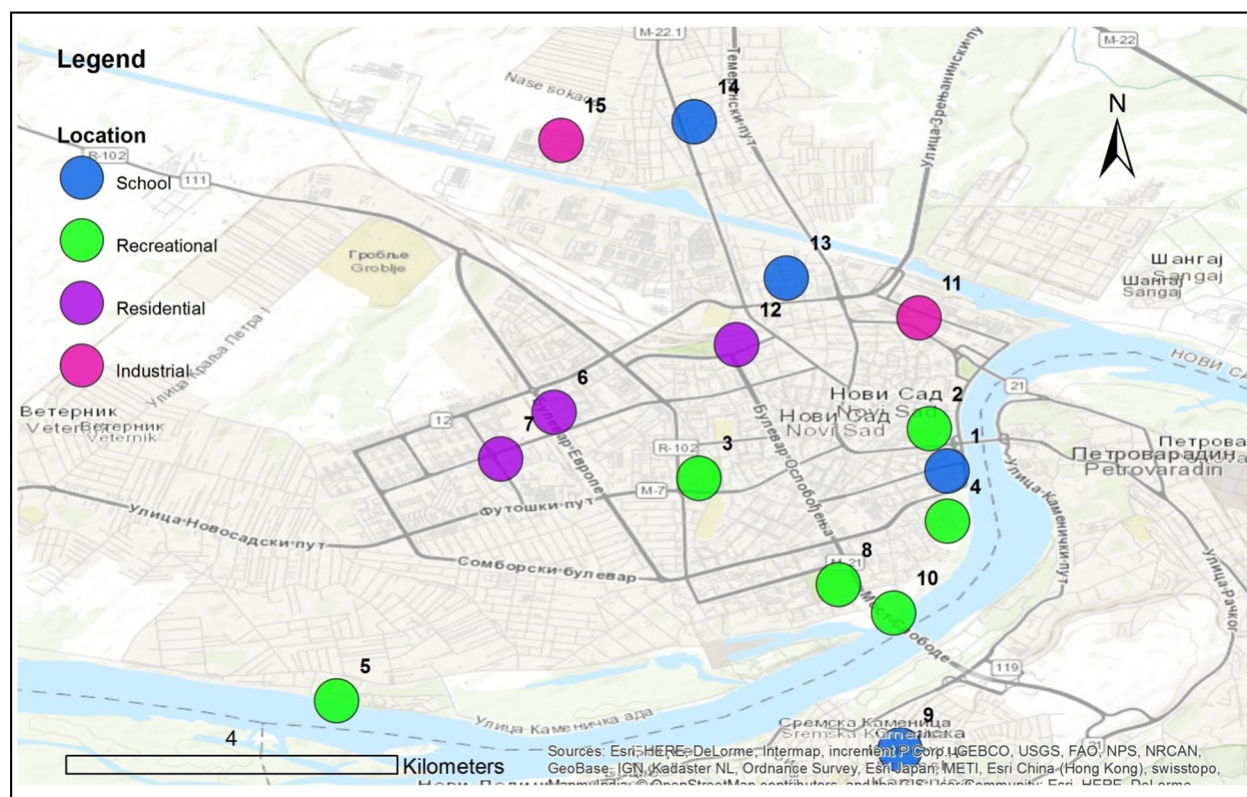


Fig. 1. Sampling locations of street dust in Novi Sad.

mechanical impurities, etc., sieving the samples through a 2 mm sieve and keeping the prepared samples in aluminum foil bags at  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  until extraction. The methods used for determination of 6 PCBs and 18 OCPs in street dust samples, as well as chemicals, reagents, and standards used during the analysis can be found in our previous paper Škrbić et al. (2017a, 2017b). A brief description is given in Text SI-1 of the Supplementary material. To evaluate the street dust environmental quality, the results were compared with those in other areas of the world.

## 2.2. Statistical analysis

Cluster analysis (CA), paired-*t*-test, one-way ANOVA and regression analysis SPSS 20.0 for Windows (SPSS, USA) trial version was used for statistical analysis including principal component analysis (PCA). Before carrying out statistical analysis, the columns of the input matrix refer to variables, i.e. obtained levels of PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 138, PCB 153, PCB 180, *p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT and street dust physico-chemical characteristics (organic matter (OM), pH and content of clay, silt, sand and clay) and rows pointing out the sample sites created. For the levels of investigated OCPs below LOD, half of LOD were treated as missing values (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007; Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2010). Log transformations were used to normalize the data and make patterns more pronounced. PCA was used to evaluate correlations among the levels of identified PCBs (101, 138, 153), DDTs (*p,p'*-DDE, *p,p'*-DDD, *p,p'*-DDT) and street dust physico-chemical characteristics (pH and organic matter), while CA was used to determine if the grouping among variables from street dust samples are existed. For the PCA and CA, PCB 28, 52 and other unidentified OCPs were eliminated from the analysis because in >50% of the samples their levels were below the limit of detection (Stafilov et al., 2011). The contents of clay, silt, and sand were excluded from the analysis for low coefficient correlation was obtained between them and PCBs/DDTs compared to other variables indicated the absence of a relationship.

## 2.3. Human health risk assessments

The main routes of exposure to street dust and PCBs and DDTs they contains are ingestion, dermal contact, and inhalation. The total lifetime carcinogenic risks (TLCR) were estimated according to the determined concentrations of PCBs and DDTs in street dust samples. The TLCR for PCBs and DDTs were calculated according to equations (US EPA, 2016) given in the Supplementary material (Text SI-2) and also described in some publications (Sun et al., 2016; Škrbić et al., 2017a, 2017b). The total risks are the sum of risks associated with each exposure route. The detail parameters used in the risk assessment are presented as the supporting information (Tables SI-1 and SI-2). The toxic, non-carcinogenic effects caused by the PCBs and DDTs present in street dust samples, were calculated as the total non-carcinogenic hazard quotient (TnHQ) for children according to the equation given in the Text SI-2. The hazard quotient is the sum of the HQ values for ingestion, inhalation and dermal contact.

## 2.4. Spatial analysis

Inverse distance weighted (IDW) is used for mapping spatial distribution of PCBs and DDTs in street dust samples. The WGS\_1984\_UTM\_Zone\_32N is the coordinate system used in all referenced data utilized in this paper. Inverse Distance Weighted (IDW) is a process of using points with known values to estimate values at other points. To predict a value for any unmeasured location, IDW uses the measured values surrounding the prediction location. Equation used for IDW mapping is given in the Supplementary material (Text SI-3).

## 3. Results and discussion

### 3.1. Polychlorinated biphenyls (PCBs)

Street dust concentration of PCBs was less than the limit of detection (<LOD) to  $12.1\text{ ng g}^{-1}$  (mean =  $0.58\text{ ng g}^{-1}$ ) in summer and from <LOD

to 3.82 ng g<sup>-1</sup> (mean = 0.45 ng g<sup>-1</sup>) in winter (Table 1). In accordance with our previous report on PCBs in Novi Sad soil samples (Škrbić et al., 2017a, 2017b), it was also found that the seasonal variations were not significant ( $p < 0.05$ , paired  $t$ -test). The mean value of total PCBs for all investigated samples (0.52 ng g<sup>-1</sup>) was lower than level  $\Sigma_{26}$ PCBs in settled dust obtained by Chakraborty et al., (2016) near highways in urban centers (1.7 ng g<sup>-1</sup>) and roadside dust from suburban industrial belt of Chennai city in India (1.6 ng g<sup>-1</sup>). In the study by Klees et al. (2015), on street dust for Bonn, Cologne, Leverkusen, Essen and Düsseldorf (urban), Eifel region (rural), North Rhine-Westphalia (industrial influenced urban sites),  $\Sigma_6$ PCBs (28, 52, 101, 138, 153 and 180) varied from 31 to 130 ng g<sup>-1</sup>; from 20 to 38 ng g<sup>-1</sup> and from 20 to 190 ng g<sup>-1</sup>, respectively. The highest level found in Novi Sad was in the summer street dust sample **11b** from the industrial zone (12.1 ng g<sup>-1</sup>), which was lower than  $\Sigma_6$ PCBs from the rural region in Germany. Congener profiles could provide useful information about the behavior of the PCBs (Barakat et al., 2013). Mean values of PCB 101, PCB 138 and PCB 153 were 0.04 ng g<sup>-1</sup>, 0.31 ng g<sup>-1</sup> and 0.13 ng g<sup>-1</sup>, respectively. Among the studied PCBs (28, 52, 101, 138, 153 and 180), the dominant PCBs were 138 and 153, which is consistent with the PCB profile of soil of Novi Sad (Škrbić et al., 2017a, 2017b). Similar results were obtained by Klanova et al., (2007), in the atmosphere for the same region, which indicated the short-range transport due to leakage of dielectric fluid in transformers in Novi Sad (Škrbić et al., 2007) and the presence of strong point source pollution.

Fig. 2 shows the spatial and seasonal variations of total PCBs per each location, obtained by averaging the contents detected in street dust samples taken at “a” and “b” sites of the particular location during summer and winter. IDW was applied to design and estimate the spatial and seasonal attribute of total PCBs. Taking into consideration the results attained for the total PCBs concentration for credible observation between winter and summer, equivalent number of classes (10 classes) was used. PCBs were detected at four among 15 investigated locations in summer street dust samples. The highest total PCBs content was recorded in sample **11** (6.9 ng g<sup>-1</sup>) from the industrial zone with warehouses and flour milling industry. PCBs were also identified in samples **12** (1.2 ng g<sup>-1</sup>) i.e. central bus station, next to the main railway station near a large intersection with heavy traffic, **6** (0.41 ng g<sup>-1</sup>) i.e. residential area near a multilane boulevard with heavy traffic and **9** (0.23 ng g<sup>-1</sup>) near a two-lane road with heavy traffic. In winter street dust samples, PCBs were detected at seven locations. The highest level was recorded at the sampling location **1** (2.04 ng g<sup>-1</sup>) right across a derelict old industrial complex with buildings from the beginning and middle of the 20th century. It is followed by location **14** (1.24 ng g<sup>-1</sup>) i.e. residential area in the vicinity of a two-lane road with heavy traffic. At five locations (**6**, **9**, **11**, **8**, **15**), the mean PCBs concentrations ranged from 0.35 ng g<sup>-1</sup> for the north industrial zone with warehouses and a feed factory in the suburbs (location **15**) to 0.97 ng g<sup>-1</sup> for the residential area with heavy traffic on a multilane boulevard (location **6**). It is worth mentioning that at three sampling locations, **6**, **9** and **11**, PCBs

were detected during both winter and summer. As PCBs have strong affinity for solid (dust) particles, slightly higher concentrations of PCBs could be presented in the vicinity of a very busy road (Škrbić et al., 2017a, 2017b). This is in accordance with Chrysikou et al. (2009), who measured higher concentrations of PCBs in the ambient air and street dust close to high-density roads, tunnels and near the city. This suggests that the traffic is considered as a possible source of PCBs. The findings of Chrysikou et al. (2009), also suggested that the relatively high concentrations of PCBs could be attributed to dense traffic with low ambient temperatures favoring gas-particle partitioning distribution in the particle phase. Yang and Baumann (1996) analyzed the presence of 9 PCBs (28, 44, 52, 101, 105, 136, 138, 153 and 180) in street dust samples in Mainz, Berlin, and Hannover in which the total PCBs contents ranged from 140 to 3800 ng g<sup>-1</sup> and revealed higher levels in samples from motorway and other areas with heavy traffic, suggesting that high PCBs levels may be due to tire abrasion as well as diesel soot.

### 3.2. Organochlorinated pesticides (OCPs)

Among the investigated OCPs, only DDTs were detected. The results of the concentrations of DDTs ( $p,p'$ -DDE,  $p,p'$ -DDD,  $p,p'$ -DDT) measured in all investigated street dust samples ( $N = 60$ ) at 15 locations (two sampling sites) are given in Table 1. DDTs concentrations ranged from <LOD to 50.5 ng g<sup>-1</sup> (mean = 6.63 ng g<sup>-1</sup> and median 1.74 ng g<sup>-1</sup>). The obtained levels of DDTs were similar to those reported from Pakistan (range 0.16–62 ng g<sup>-1</sup>) (Sohail et al., 2018). The median value was lower than those in Beijing, China (9.46 ng g<sup>-1</sup>) (Cheng et al., 2011). DDTs concentration varied from <LOD to 34.7 ng g<sup>-1</sup> (mean = 6.2 ng g<sup>-1</sup> and median = 1.4 ng g<sup>-1</sup>) in summer to <LOD to 50.5 ng g<sup>-1</sup> (mean = 7.1 ng g<sup>-1</sup> and median = 2.0 ng g<sup>-1</sup>) in winter. The results of the paired  $t$ -test revealed that there were no significant differences between the seasons.

The composition pattern of DDTs in street dust samples for each location is presented in Table 1.  $p,p'$ -DDE was the most dominant and contributed 52%, 47% of the sum DDTs on average in winter and summer street dust samples, respectively. It was followed by  $p,p'$ -DDD with 29% and 15% in winter and summer. In all investigated samples, the contribution of  $p,p'$ -DDT was very low, 2.5% in winter, whereas in the summer samples it was 8.1%. The low level of  $p,p'$ -DDT and elevated level of  $p,p'$ -DDE, could be explained by  $p,p'$ -DDT converting to  $p,p'$ -DDE due to UV radiation during atmospheric transport (Atlas and Giam, 1988). The ratios of  $p,p'$ -DDT/ $p,p'$ -(DDE + DDD) isomers were used to fingerprint recent or historical emissions into the environment (Sohail et al., 2018). In our study, the calculated ratio for all investigated sites was lower than 1 indicating aged (microbially degraded) DDTs. Seasonal variations of DDTs per each location are presented in Fig. 3 using the IDW interpolation method. Maximum concentration of DDTs (45.1 ng g<sup>-1</sup>) was found at sampling location **2** during winter, whereas maximum summer concentration (23.2 ng g<sup>-1</sup>) was found at the same sampling location. Location **2** is in a green park area in the vicinity of a

**Table 1**  
The concentrations of PCBs and DDTs determined in street dust samples from Novi Sad (ng g<sup>-1</sup>).

	All investigated samples					Summer					Winter				
	Min	Max	Mean	Median	RSD%	Min	Max	Mean	Median	RSD%	Min	Max	Mean	Median	RSD%
28	<LOD	<LOD	<LOD	<LOD	–	<LOD	<LOD	–	–	–	<LOD	<LOD	–	<LOD	–
52	<LOD	<LOD	–	<LOD	–	<LOD	<LOD	–	–	–	<LOD	<LOD	–	–	–
101	<LOD	2.49	0.04	<LOD	753	<LOD	2.49	0.09	<LOD	533	<LOD	<LOD	–	–	–
138	<LOD	5.99	0.31	<LOD	325	<LOD	5.99	0.32	<LOD	361	<LOD	3.82	0.29	<LOD	277
153	<LOD	3.57	0.13	<LOD	434	<LOD	3.57	0.17	<LOD	406	<LOD	1.56	0.08	<LOD	406
180	<LOD	<LOD	–	<LOD	–	<LOD	<LOD	–	–	–	<LOD	<LOD	–	–	–
$\Sigma_6$ PCBs	<LOD	12.1	0.52	<LOD	382	<LOD	12.05	0.58	<LOD	382	<LOD	3.82	0.45	<LOD	194
$p,p'$ -DDE	<LOD	22.4	2.86	1.29	151	<LOD	16.9	2.79	1.15	155	<LOD	22.4	2.92	1.63	149
$p,p'$ -DDD	<LOD	44	2.60	0.35	292	<LOD	9.20	1.38	0.33	186	<LOD	44	3.83	0.35	271
$p,p'$ -DDT	<LOD	20.7	1.17	<LOD	314	<LOD	20.7	2.0	<LOD	239	<LOD	9.74	0.34	<LOD	530
DDTs	<LOD	50.5	6.63	1.74	169	<LOD	34.7	6.17	1.41	164	<LOD	50.5	7.08	2.04	175



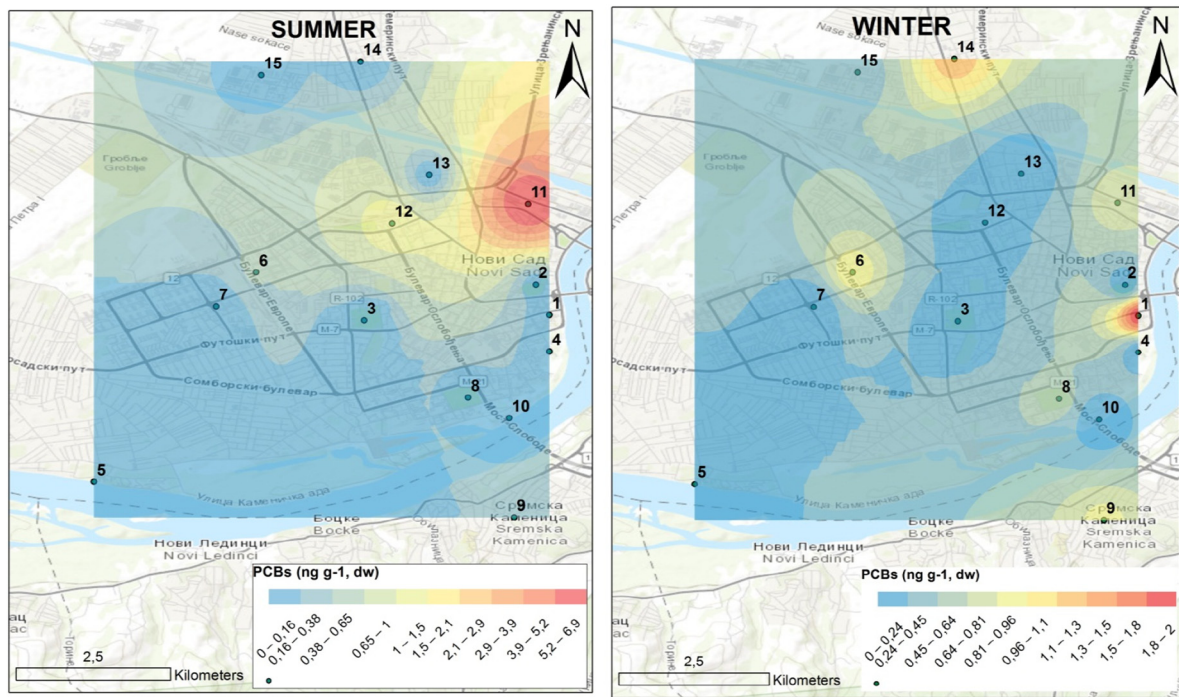


Fig. 2. Spatial and seasonal variation of PCBs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) in street dust samples: (a) summer, (b) winter.

clinical complex and community health center, surrounded by high trees and shrub fences. Detection of DDT at location 2 could be resulted from their earlier use. DDT has once been used for mosquito control, primarily by ground spraying (UNEP, 2010). A similar result was obtained by Cheng et al., (2011). They compared DDTs level in four zones, and found a higher DDTs concentration in the park when compared to the industrial center, farm, and residential area. Also, higher concentrations of DDTs were observed at the sampling location 14 during both seasons: summer ( $19 \text{ ng g}^{-1}$ ) and winter ( $12.6 \text{ ng g}^{-1}$ ) in the vicinity of the

hospital and kindergarten. Although DDTs were prohibited in Serbia in the early 80s of the last century, DDTs have been used in a public health until 1994 (Čudić, 2011; Škrbić et al., 2017a, 2017b). Likewise, elevated levels of DDTs were observed at sampling locations 6 ( $19.1 \text{ ng g}^{-1}$ ) and 12 ( $13.4 \text{ ng g}^{-1}$ ) in summer street dust samples, and at the sampling location 1 ( $13.1 \text{ ng g}^{-1}$ ) in winter street dust samples, as they are located near roads with heavy traffic. Low concentrations (below  $5 \text{ ng g}^{-1}$ ) were observed in all other investigated street dust samples.

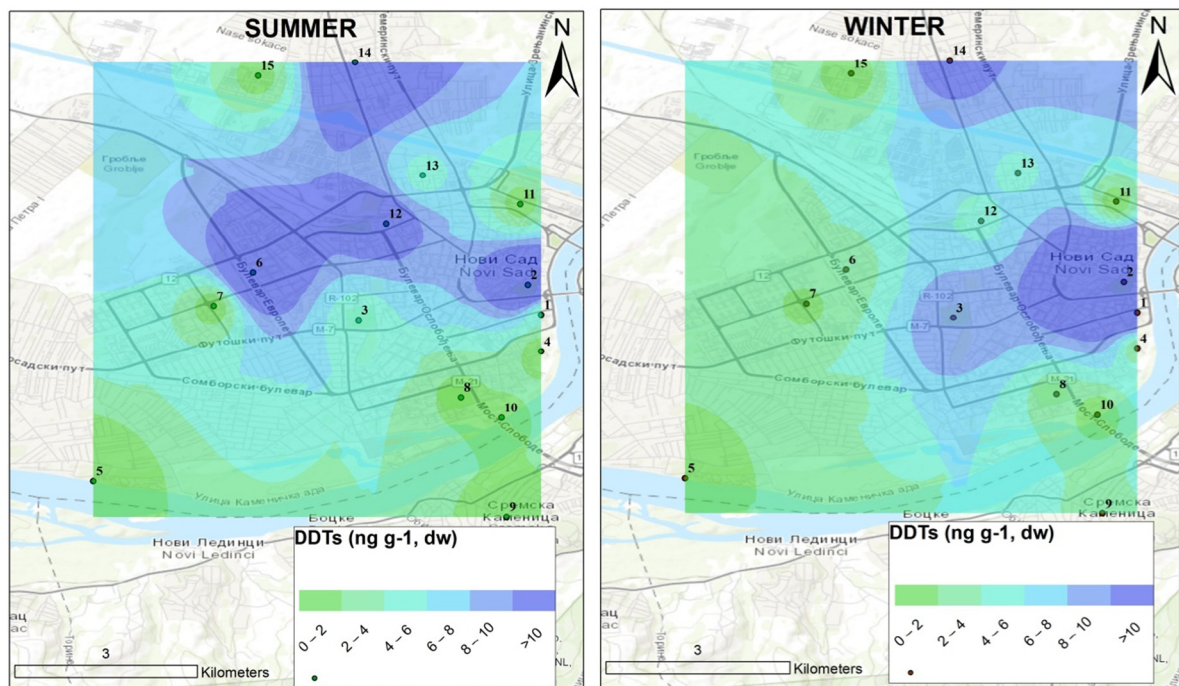


Fig. 3. Spatial and seasonal variation of DDTs ( $\text{ng g}^{-1}$ ) in street dust samples: (a) summer, (b) winter.

### 3.3. Short-range spatial variability of DDTs

Levels of DDTs in summer street dust samples taken from site “a” (along the road) ranged from <LOD to  $2 \text{ ng g}^{-1}$  (53%, whereas 40% of the samples were below LOD), followed by  $2\text{--}4 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $4\text{--}6 \text{ ng g}^{-1}$  per 13%,  $6\text{--}8 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $8\text{--}10 \text{ ng g}^{-1}$  and  $>10 \text{ ng g}^{-1}$  per 7%. Levels of DDTs in summer street dust samples taken from site “b” (away from the road) ranged from <LOD to  $2 \text{ ng g}^{-1}$  (60%, whereas 20% of the samples were below LOD), followed by  $>10 \text{ ng g}^{-1}$  per 26.6%,  $4\text{--}6 \text{ ng g}^{-1}$  and  $8\text{--}10 \text{ ng g}^{-1}$  per 6.7%,  $2\text{--}4 \text{ ng g}^{-1}$  and  $6\text{--}8 \text{ ng g}^{-1}$  per 0%. Levels of DDTs in winter street dust samples taken from site “a” (along the road) ranged from <LOD to  $2 \text{ ng g}^{-1}$  (53%, whereas 40% of the samples were below LOD), followed by  $2\text{--}4 \text{ ng g}^{-1}$  (27%),  $4\text{--}6 \text{ ng g}^{-1}$  (13.3%),  $6\text{--}8 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $8\text{--}10 \text{ ng g}^{-1}$  per 0% and  $>10 \text{ ng g}^{-1}$  (6.7%). Levels of DDTs in winter street dust samples taken from site “b” (away from the road) ranged from <LOD to  $2 \text{ ng g}^{-1}$  (46.7%, whereas the samples below LOD were not detected), followed by  $>10 \text{ ng g}^{-1}$  (26.7%),  $2\text{--}4 \text{ ng g}^{-1}$  and  $6\text{--}8 \text{ ng g}^{-1}$  per 13.3%,  $4\text{--}6 \text{ ng g}^{-1}$  and  $8\text{--}10 \text{ ng g}^{-1}$  per 0%. The number of locations with higher levels of DDTs obtained in samples taken by the road in winter was higher than those registered in summer. In winter street dust samples at five sampling locations no. **2, 6, 7, 8, 9** the concentration of DDTs were higher in samples taken by the road, whereas for summer street dust samples, only at two sampling locations no. **8** and **13**.

### 3.4. Distribution of PCBs and DDTs in functional areas

Spatial patterns of PCBs emission via dust particles into different functional areas (industrial, residential, recreational and school) were also investigated and statistical parameters are presented in Table SI-3. The detection frequency of PCBs in street dust samples was 33% (residential), 38% (school), 50% (industrial) and 8.3% (recreational) of total samples, whereas in soil samples it amounted to 100% (residential), 69% (school), 88% (industrial) and 83.3% (recreational) of total samples, with their percentage contribution of 26.7% and 83.3% in street dust and soil samples, respectively (Škrbić et al., 2017a, 2017b). The analysis of 120 samples (60 street dust and 60 soil samples) showed that PCBs were detected more frequently in soil samples than in street dust samples. Mean values of total PCBs for all investigated samples (summer and winter) were  $2 \text{ ng g}^{-1}$  (industrial),  $0.55 \text{ ng g}^{-1}$  (school),  $0.43 \text{ ng g}^{-1}$  (residential) and  $0.05 \text{ ng g}^{-1}$  (recreational). The results of ANOVA revealed that there were significant differences ( $p < 0.05$ ) in levels of PCBs among the four functional areas. Mean values of total PCBs in the industrial area, recreational area, residential area and school were  $0.57 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $0.09 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $0.32 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $1.04 \text{ ng g}^{-1}$  in the winter street dust samples, whereas in the summer street dust samples they were  $3.43 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $0.01 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $0.55 \text{ ng g}^{-1}$ ,  $0.06 \text{ ng g}^{-1}$ , respectively. The results of ANOVA showed there are no significant differences ( $p < 0.05$ ) among seasons. The highest variability of total PCBs (460%RSD) was detected for the recreational area, while for the school, industrial and residential area they were about 200%RSD. The DDTs concentrations in street dust samples from different functional areas in Novi Sad are presented in Table SI-4. The detection frequency of DDTs in street dust samples was 92% (residential), 94% (school), 50% (industrial) and 63% (recreational) of total samples, whereas in soil samples it was 83% (residential), 100% (school), 88% (industrial) and 71% (recreational) of total samples, with their percentage contribution of 75% and 83.3% in street dust and soil samples, respectively (Škrbić et al., 2017a, 2017b). No significant differences in the detection frequencies of DDTs between street dust and soil samples were observed. Considering the low detection frequency of PCBs in street dust samples, regression analysis was performed only for DDTs between soil and street dust samples. Regression analysis was conducted to get insight about the pattern of DDTs distribution between soil and street dust samples (Fig. SI-5). We found that the distribution trends of DDTs are significantly associated with each other in the recreational area ( $p < 0.05$ ), possibly due to intermixing

through the air. Mean values of DDTs in the school, recreational and residential area for all investigated samples were similar (about  $7 \text{ ng g}^{-1}$ ), whereas in the industrial zone it was  $0.80 \text{ ng g}^{-1}$ . The highest variability of DDTs (182%RSD) was detected in the recreational area, whereas in the school, industrial and residential area it was about 140%RSD. According to ANOVA results with a multiple comparison test, there were no significant differences in levels of DDTs obtained at four different functional areas and their variations between seasons.

## 4. Statistical analysis

In assessing the state of the environment, it is necessary to consider a number of factors which influence the behavior of pollutants in the environment. Different physical, chemical and biological processes affect the life cycle of contaminants in nature and their migration from one matrix to another. Pollutant behavior in the environment depends on their physical and chemical properties (vapor pressure, water solubility, etc.), physical and chemical properties of the soil (e.g. texture, structure and porosity), meteorological factors (air temperature, wind direction), proximity sources and others. Multivariate statistical methods are used to simultaneously analyze multidimensional measurements obtained for each observation unit from a set of samples. Multivariate statistical methods can provide more information on similarities and differences between samples and the physico-chemical properties responsible for a particular structure, as well as potential sources of pollutants. The range of organic matter (OM) in the investigated samples was 0.2 to 15% (mean = 2.6%). The variation of pH within sites was from 7.1 to 8.9 (mean value of 8.1).

### 4.1. Principal component analysis and cluster analysis

The results of principal component analysis are presented in Fig. 4. Kaiser rule was used to extract the number of principal components (PCs). In order to interpret the significance of retained PCs in terms of the original variables, only those loadings (coefficients) with the absolute value  $>60\%$  of the maximum coefficient of the absolute value in each PC were considered (Škrbić and Đurišić-Mladenović, 2007). Three principal components PC1, PC2 and PC3 with eigenvalue  $>1$  were extracted, and explained 25.7%, 24.2% and 14.5% (64.4% in total) of the total variance in dust, respectively. PC1 was related to the level of 4,4'-DDD (0.855), 4,4'-DDE (0.807), and 4,4'-DDT (0.714). Our previous study (Škrbić et al., 2017a, 2017b) demonstrated a high positive correlation between 4,4'-DDD, 4,4'-DDE and OM in surface soil, while no relationship was found between DDTs and street dust characteristics.

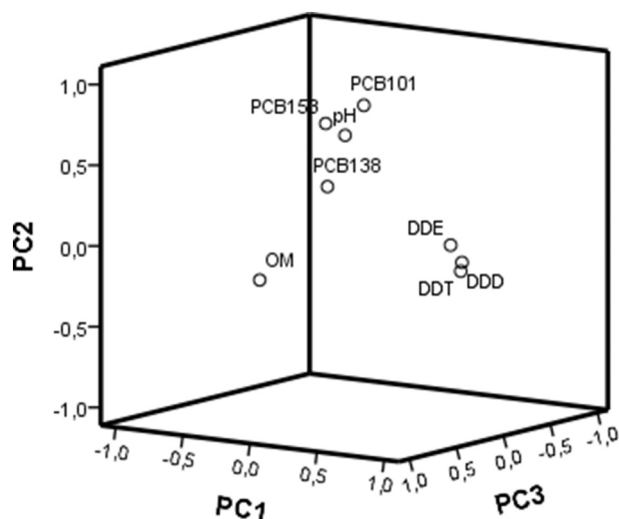


Fig. 4. Loading plots from principal component analysis.

**Table 2**  
TR<sub>ing</sub>, TR<sub>dc</sub>, TR<sub>inh</sub>, and TLCR for PCBs in street dust of Novi Sad.

	Winter						Summer						All investigated samples											
	TR <sub>ing</sub>		TR <sub>dc</sub>		TR <sub>inh</sub>		TLCR		TR <sub>ing</sub>		TR <sub>dc</sub>		TR <sub>inh</sub>		TLCR		TR <sub>ing</sub>		TR <sub>dc</sub>		TR <sub>inh</sub>		TLCR	
	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max	Min	Max
PCBs																								
Min	2.15 × 10 <sup>-08</sup>	8.45 × 10 <sup>-09</sup>	3.59 × 10 <sup>-10</sup>	3.03 × 10 <sup>-08</sup>	6.76 × 10 <sup>-08</sup>	1.29 × 10 <sup>-09</sup>	1.29 × 10 <sup>-11</sup>	9.55 × 10 <sup>-08</sup>	4.45 × 10 <sup>-08</sup>	1.75 × 10 <sup>-08</sup>	8.28 × 10 <sup>-08</sup>	6.29 × 10 <sup>-08</sup>	4.45 × 10 <sup>-08</sup>	1.75 × 10 <sup>-08</sup>	8.28 × 10 <sup>-08</sup>	6.29 × 10 <sup>-08</sup>	4.45 × 10 <sup>-08</sup>	1.75 × 10 <sup>-08</sup>	8.28 × 10 <sup>-08</sup>	6.29 × 10 <sup>-08</sup>	4.45 × 10 <sup>-08</sup>	1.75 × 10 <sup>-08</sup>	8.28 × 10 <sup>-08</sup>	6.29 × 10 <sup>-08</sup>
Max	2.04E-09	8.02E-10	3.42 × 10 <sup>-11</sup>	2.87 × 10 <sup>-09</sup>	3.28 × 10 <sup>-09</sup>	6.05 × 10 <sup>-11</sup>	4.63 × 10 <sup>-09</sup>	4.63 × 10 <sup>-09</sup>	2.66 × 10 <sup>-09</sup>	1.05 × 10 <sup>-09</sup>	4.74 × 10 <sup>-09</sup>	3.75 × 10 <sup>-09</sup>	2.66 × 10 <sup>-09</sup>	1.05 × 10 <sup>-09</sup>	4.74 × 10 <sup>-09</sup>	3.75 × 10 <sup>-09</sup>	2.66 × 10 <sup>-09</sup>	1.05 × 10 <sup>-09</sup>	4.74 × 10 <sup>-09</sup>	3.75 × 10 <sup>-09</sup>	2.66 × 10 <sup>-09</sup>	1.05 × 10 <sup>-09</sup>	4.74 × 10 <sup>-09</sup>	3.75 × 10 <sup>-09</sup>
Mean																								
DDTs																								
Min	1.84 × 10 <sup>-08</sup>	5.17 × 10 <sup>-09</sup>	1.24 × 10 <sup>-10</sup>	2.36 × 10 <sup>-08</sup>	1.63 × 10 <sup>-08</sup>	9.36 × 10 <sup>-11</sup>	1.97 × 10 <sup>-08</sup>	1.97 × 10 <sup>-08</sup>	1.73 × 10 <sup>-08</sup>	4.27 × 10 <sup>-09</sup>	1.08 × 10 <sup>-10</sup>	2.16 × 10 <sup>-08</sup>	1.73 × 10 <sup>-08</sup>	4.27 × 10 <sup>-09</sup>	1.08 × 10 <sup>-10</sup>	2.16 × 10 <sup>-08</sup>	1.73 × 10 <sup>-08</sup>	4.27 × 10 <sup>-09</sup>	1.08 × 10 <sup>-10</sup>	2.16 × 10 <sup>-08</sup>	1.73 × 10 <sup>-08</sup>	4.27 × 10 <sup>-09</sup>	1.08 × 10 <sup>-10</sup>	2.16 × 10 <sup>-08</sup>
Max	2.93 × 10 <sup>-09</sup>	7.83 × 10 <sup>-10</sup>	1.62 × 10 <sup>-11</sup>	3.72 × 10 <sup>-09</sup>	2.88 × 10 <sup>-09</sup>	1.55 × 10 <sup>-11</sup>	3.47 × 10 <sup>-09</sup>	3.47 × 10 <sup>-09</sup>	2.90 × 10 <sup>-09</sup>	6.81 × 10 <sup>-10</sup>	1.59 × 10 <sup>-10</sup>	3.59 × 10 <sup>-09</sup>	2.90 × 10 <sup>-09</sup>	6.81 × 10 <sup>-10</sup>	1.59 × 10 <sup>-10</sup>	3.59 × 10 <sup>-09</sup>	2.90 × 10 <sup>-09</sup>	6.81 × 10 <sup>-10</sup>	1.59 × 10 <sup>-10</sup>	3.59 × 10 <sup>-09</sup>	2.90 × 10 <sup>-09</sup>	6.81 × 10 <sup>-10</sup>	1.59 × 10 <sup>-10</sup>	3.59 × 10 <sup>-09</sup>
Mean																								
Median	8.68 × 10 <sup>-10</sup>	2.44 × 10 <sup>-10</sup>	9.0 × 10 <sup>-12</sup>	1.12 × 10 <sup>-09</sup>	6.51 × 10 <sup>-10</sup>	6.38 × 10 <sup>-12</sup>	8.41 × 10 <sup>-12</sup>	8.41 × 10 <sup>-12</sup>	7.59 × 10 <sup>-10</sup>	2.14 × 10 <sup>-10</sup>	7.69 × 10 <sup>-12</sup>	9.80 × 10 <sup>-10</sup>	7.59 × 10 <sup>-10</sup>	2.14 × 10 <sup>-10</sup>	7.69 × 10 <sup>-12</sup>	9.80 × 10 <sup>-10</sup>	7.59 × 10 <sup>-10</sup>	2.14 × 10 <sup>-10</sup>	7.69 × 10 <sup>-12</sup>	9.80 × 10 <sup>-10</sup>	7.59 × 10 <sup>-10</sup>	2.14 × 10 <sup>-10</sup>	7.69 × 10 <sup>-12</sup>	9.80 × 10 <sup>-10</sup>

This is probably due to the fact that >60% of organic matter in the soil are homogeneous humic substances, while organic matter in street dust was contributed by atmospheric aerosol, asphalt, tire and soil particles (Jiang et al., 2014). PC2 was related to the level of PCB 101 (0.838), PCB 153 (0.724) and pH (0.603). PC3 was loaded by OM and PCB 138 with loading values of 0.900 and 0.652, respectively.

Fig. SI-3 shows a dendrogram where three main clusters can be identified. PC1 (PCB 153, 101 and pH) belong to the same cluster in CA. PCB 138 and OM are in the second group, while 4,4'-DDE, 4,4'-DDD and 4,4'-DDT formed the third group.

## 5. Human health risk assessments

Human risk assessment regarding PCBs and OCPs was determined individually for summer and winter street dust samples. The calculated risks from exposure routes of inhalation (TR<sub>inh</sub>), ingestion (TR<sub>ing</sub>) and dermal contact (TR<sub>dc</sub>) and the total lifetime carcinogenic risk (TLCR) of detected PCBs and DDTs in street dust samples are presented in Table 2. The TLR for PCBs (mean 3.7 × 10<sup>-9</sup>) and DDTs (mean 3.6 × 10<sup>-9</sup> and median 9.80 × 10<sup>-10</sup>) in all investigated street dust samples from Novi Sad were lower than 10<sup>-6</sup>. This indicates that the lifetime cancer risk was acceptable (Tuyen et al., 2014). The highest risk for PCBs was from ingestion exposure (2.7 × 10<sup>-9</sup>), followed by dermal contact (1.0 × 10<sup>-9</sup>), and inhalation (4.7 × 10<sup>-11</sup>), whereas for DDTs it was from ingestion exposure (2.79 × 10<sup>-9</sup>), followed by dermal contact (6.8 × 10<sup>-10</sup>), and inhalation (1.5 × 10<sup>-11</sup>). Similar results were observed after exposure to PAHs in street dust (Jiang et al., 2014).

The average level of TLR for PCBs from street dust samples was 3.80 × 10<sup>-9</sup> and was lower than for soil samples 2.44 × 10<sup>-8</sup>. The average level of TLR for DDTs follows the same order of magnitude 3.59 × 10<sup>-9</sup> (for street dust samples) and 6.88 × 10<sup>-9</sup> (for soil samples) (Škrbić et al., 2017a, 2017b). The non-carcinogenic risk for PCBs and 4,4'-DDT was determined according to methodology presented in the study by Sun et al., 2016. The average levels of TnHQ for PCBs were 0.0004 in summer and 0.0003 in winter, and were lower than the average level of TnHQ for all investigated soil samples (0.002). The highest TnHQ level (0.015) was calculated for soil sample taken from the sampling location 12bs (Škrbić et al., 2017a, 2017b), while for the street dust samples at sampling location 11bs (0.0074) in the industrial zone. The maximum TnHQ for 4,4'-DDT (0.0005) was measured in soil samples (0.0004) at sampling location 2. The results indicate that the chronic non-carcinogenic risk of PCBs and 4,4'-DDT for children was very low (<0.1). In the absence of suitable legislation for PCBs and DDTs levels in street dust, the obtained results were compared with the national guidelines on PCBs and DDTs in soils. Concentrations of PCBs in all investigated street dust samples were below the target value (0.02 mg kg<sup>-1</sup>), while the content of DDTs exceeded the target value (0.01 mg kg<sup>-1</sup>) for samples taken at sampling sites: 1b (24.9 ng g<sup>-1</sup>), 2a (50.5 ng g<sup>-1</sup>), 2b (39.7 ng g<sup>-1</sup>), 3b (20.2 ng g<sup>-1</sup>) and 14b (24.6 ng g<sup>-1</sup>) in the winter, and 2a (19.7 ng g<sup>-1</sup>), 2b (26.6 ng g<sup>-1</sup>), 6b (33.2 ng g<sup>-1</sup>), 12b (21.0 ng g<sup>-1</sup>) and 14b (34.7 ng g<sup>-1</sup>) in the summer (Official Bulletin of the Republic of Serbia (2010)). However, the results of human health risk assessment suggest that the lifetime cancer risk was acceptable.

## 6. Conclusion

This is the first study dealing with the PCBs and OCPs in street dust from Novi Sad, Serbia, taken during winter and summer. Although Serbia is a signatory of the Stockholm Convention, PCBs and DDTs were detected in almost all street dust samples indicating a widespread contamination in Novi Sad. IDW was applied to design and estimate the spatial and seasonal information of total PCBs and DDTs. The highest total level of PCBs was observed in the industrial zone. Among the studied PCBs, PCB 138 and 153 were the most dominant. Among the



investigated OCPs, only DDTs were detected. It was found that the seasonal variations were not significant. The multivariate statistical analysis showed a positive correlation among PCB 101 and PCB 153 with pH, and PCB 138 with OM. No relationship was found between DDTs with OM and pH. Subsequently, linear regression analysis was used to describe the relationships between DDTs in street dust samples and previously determined and published results for soil samples at the same sampling locations (Škrbić et al., 2017a, 2017b). We found that distribution trends of DDTs are closely connected with each other in the recreational area ( $p < 0.05$ ), possibly due to intermixing through the air. However, the results of human health risk assessment suggest that the lifetime cancer risk was acceptable.

## Acknowledgment

The results presented here are obtained within the project no. 172050 supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development of the Republic of Serbia.

## Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.01.133>.

## References

- Ali, N., Ali, L., Mehdi, T., Dirtu, A., Al-Shammari, F., Neels, H., Covaci, A., 2013. Levels and profiles of organochlorine and flame retardants in car and house dust from Kuwait and Pakistan: implication for human exposure via dust ingestion. *Environ. Int.* 55, 62–70.
- Annamalai, J., Namasivayam, V., 2015. Endocrine disrupting chemicals in the atmosphere: their effects on human and wildlife. *Environ. Int.* 76, 78–97.
- Barakat, A.O., Mostafa, A., Wade, T.L., et al., 2013. Distribution and ecological risk of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in sediments from the Mediterranean coastal environment of Egypt. *Chemosphere* 93, 545–554.
- Brevik, K., Sweetman, A., Pacyna, J.M., Jones, K.C., 2002. Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach 1. Global production and consumption. *Sci. Total Environ.* 290, 181–198; towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach 3. An update. *Sci. Total Environ.* 377 (2007), 296–307.
- Chakraborty, P., Prithiviraj, B., Selvaraj, S., Kumar, B., 2016. Polychlorinated biphenyls in settled dust from informal electronic waste recycling workshops and nearby highways in urban centers and suburban industrial roadsides of Chennai city, India: levels, congener profiles and exposure assessment. *Sci. Total Environ.* 573, 1413–1421.
- Cheng, H., Lingling, M., Chuandong, Z., Li, X., Wang, X., Liu, Y., Yang, K., 2011. Characterization of HCHs and DDTs in urban dustfall and prediction of soil burden in a metropolis-Beijing, China. *Chemosphere* 85, 406–411.
- Chrysikou, L.P., Gemenetzi, P.G., Samara, C.A., 2009. Wintertime size distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides (OCPs) in the urban environment: street- vs rooftop-level measurements. *Atmos. Environ.* 43, 290–300.
- Čudić, V., 2011. Strengthening Institutional Capacity in Hazardous Waste Management-Presentation and Discussions. <https://www.miteco.rs/images/resursi/POPs-and-PCB-waste-management-serbia.pdf> (Accessed 2 December 2018).
- Dirtu, A.C., Ali, N., Van den Eede, N., Neels, H., Covaci, A., 2012. Country specific comparison for profile of chlorinated, brominated and phosphate organic contaminants in indoor dust. Case study for Eastern Romania, 2010. *Environ. Int.* 49, 1–8.
- El-Shahawi, M.S., Hamza, A., Bashammakhb, A.S., Al-Saggaf, W.T., 2010. An overview on the accumulation, distribution, transformations, toxicity and analytical methods for the monitoring of persistent organic pollutants. *Talanta* 80, 1587–1597.
- European Environment Agency, 2017. Air Quality in Europe – 2017 Report. <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2017>, Accessed date: 2 December 2018.
- Gope, M., Mastro, R.E., George, J., Hoque, R.R., Balachandran, S., 2017. Bioavailability and health risk of some potentially toxic elements (Cd, Cu, Pb and Zn) in street dust of Allahabad, India. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 138, 231–241.
- Harrad, S., Ibarra, C., Robson, M., Melymuk, M., Zhang, X., Diamond, M., Douwes, J., 2009. Polychlorinated biphenyls in domestic dust from Canada, New Zealand, United Kingdom and United States: implications for human exposure. *Chemosphere* 76, 232–238.
- Huang, R.J., Zhang, Y., Bozzetti, C., Ho, K.F., Cao, J.J., Han, Y., Daellenbach, K.R., Slowak, J.G., Platt, S.M., Cononaco, F., Zotter, P., Wolf, R., Pieber, S.M., Bruns, E.A., Crippa, M., Ciarelli, G., Piazzalunga, A., Schwikowski, M., Abbaszade, G., Schnelle-Kreis, J., Zimmermann, R., An, Z., Szidat, S., Baltensperger, U., Haddad, I., Prevot, A.S.H., 2014. High secondary aerosol contribution to particulate pollution during haze events in China. *Nature* 514, 218–222.
- Irvine, K.N., 1998. Localized enrichment of PCB levels in street dust due to redistribution by wind. *Water Air Soil Pollut.* 105, 603–615.
- Jiang, Y., Hu, X., Yves, U., Zhan, H., Wu, Y., 2014. Status, source and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust of an industrial city, NW China. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 106, 11–18.
- Jovanović, B., Đurđev, B., Srdić, Z., Stankov, U., 2012. Geografski informacioni sistemi. Univerzitet Singidunum Beograd. Univerzitet u Novom Sadu (ISBN: 978-86-7912-86-408-1).
- Klanova, J., Kohoutek, J., Cupr, P., Holoubek, I., 2007. Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? Part 2: passive air sampling network. *Environ. Int.* 33, 727–735.
- Klees, M., Hiester, E., Bruckmann, P., Molt, K., Schmidt, T.C., 2015. Polychlorinated biphenyls, polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in street dust of North Rhine-Westphalia, Germany. *Sci. Total Environ.* 511, 72–81.
- Meng, G., Nie, Z., Feng, Y., Wu, X., Yin, Y., Wang, Y., 2016. Typical halogenated persistent organic pollutants in indoor dust and the associations with childhood asthma in Shanghai, China. *Environ. Pollut.* 211, 389–398.
- Nadal, M., Marques, M., Mari, M., Domingo, J., 2015. Climate change and environmental concentrations of POPs: a review. *Environ. Res.* 143, 177–185.
- Official Bulletin of the Republic of Serbia, 2010. Uredba o program sistemskog praćenja kvaliteta zemljišta, indikatorima za ocenu rizika od degradacije zemljišta i metodologiji za izradu remedijacionih programa (Directive on systematic soil quality control program, Indicators for Soil Degradation Risk Assessment and Methodology for Remediation Programs). 88/2010.
- Poggio, L., Vrščaj, B., 2009. A GIS-based human health risk assessment for urban green space planning- an example for Grugliasco (Italy). *Sci. Total Environ.* 407, 5961–5970.
- Ram, S.S., Chaudhuri, P., Chanda, S., Santra, S.C., Sudarshan, M., Chakraborty, A., 2014. Physico-chemical characterization of street dust and re-suspended dust on plant canopies: an approach for finger printing the urban environment. *Ecol. Indic.* 36, 334–338.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2007. Principal component analysis for soil contamination with organochlorine compounds. *Chemosphere* 68 (11), 2144–2152.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., 2010. Chemometric interpretation of heavy metal patterns in soils worldwide. *Chemosphere* 80, 1360–1369.
- 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. *J. Environ. Sci. Health B* 42, 311–319.
- Škrbić, B.D., Ji, Y., Đurišić-Mladenović, N., Zhao, J., 2016. Occurrence of the phthalate esters in soil and street dust samples from the Novi Sad city area, Serbia, and the influence on the children's and adults' exposure. *J. Hazard. Mater.* 312, 272–279.
- Škrbić, B., Marinković, V., Antić, I., Petrović-Gegić, A., 2017a. Seasonal variation and health risk assessment of organochlorine compounds in urban soils of Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 181, 101–110.
- Škrbić, B., Đurišić-Mladenović, N., Tadić, Đ., Cvejanov, J., 2017b. Polycyclic aromatic hydrocarbons in urban soil of Novi Sad, Serbia: occurrence and cancer risk assessment. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 24, 16148–16159.
- Škrbić, B., Buljović, M., Jovanović, G., Antić, I., 2018. Seasonal, spatial variations and risk assessment of heavy elements in street dust from Novi Sad, Serbia. *Chemosphere* 205, 452–462.
- Sohail, M., Eqani, S.A.M.S., Podgorski, J., Bhowmik, A.K., Mahmood, A., Ali, N., Sabo-Attwood, T., Bokhari, H., Shen, H., 2018. Persistent organic pollutant emission via dust deposition throughout Pakistan: spatial patterns, regional cycling and their implication for human health risks. *Sci. Total Environ.* 618, 829–837.
- Staffilov, T., Škrbić, B., Klanova, J., Čupr, P., 2011. Chemometric assessment of the semivolatiles organic contaminants content in the atmosphere of the selected sites in the Republic of Macedonia. *J. Chemom.* 25, 262–274.
- Sun, H., Qi, Y., Zhang, D., Li, Q.X., Wang, J., 2016. Concentrations, distribution, sources and risk assessment of organohalogenated contaminants in soils from Kenya, Eastern Africa. *Environ. Pollut.* 209, 177–185.
- Tuyen, L.H., Tue, M.N., Takahashi, S., Suzuki, G., Viet, P.H., 2014. Methylated and unsubstituted polycyclic aromatic hydrocarbons in street dust from Vietnam and India: occurrence, distribution and in vitro toxicity evaluation. *Environ. Pollut.* 194, 272–280.
- UNEP, 2010. National Implementation Plan for the Stockholm Convention. Ministry of Environment and Spatial Planning of the Republic of Serbia.
- United Nations, 2018. World Urbanization Prospects. The 2018 Revision. United Nations, New York, NY <https://population.un.org/wup/Publications/Files/WUP2018-KeyFacts.pdf>, Accessed date: 2 December 2018.
- US EPA, 2016. Regional Screening Levels (RSL) for Chemical Contaminants at Superfund Sites. <http://www.epa.gov/region9/superfund/prg/>, Accessed date: 31 March 2017.
- Wang, C., Li, Y., Liu, J., Xiang, L., Shi, J., Yang, Z., 2010. Characteristics of PAHs adsorbed on street dust and the correlation with specific surface area and TOC. *Environ. Monit. Assess.* 169, 661–670.
- Ward, M.H., Colt, J.S., Metayer, C., Gunier, R.B., Lubin, J., Crouse, V., Nishioka, M.G., Reynolds, P., Buffler, P.A., 2009. Residential exposure to polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides and risk of childhood leukemia. *Environ. Health Perspect.* 117, 1007–1013.
- Yang, Y., Baumann, W., 1996. Study of polychlorinated biphenyls in street dust by supercritical fluid extraction-gas chromatography/mass spectrometry. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 56–60.
- Yetimoglu, E.K., Ercan, O., Tosyali, K., 2007. Heavy metal contamination in street dusts of Istanbul (Pendik to Levant) E-5 highway. *Ann. Chim.* 97, 227–235.
- Yuan, L., Qi, S., Wu, X., Wu, C., Xing, X., Gong, X., 2013. Spatial and temporal variations of organochlorine pesticides (OCPs) in water and sediments from Honghu Lake, China. *J. Geochem. Explor.* 132, 181–187.