

# Industrijske emergentne hemikalije u životnom okruženju

Mirjana B. Vojinović Miloradov<sup>1</sup>, Maja M. Turk Sekulić<sup>1</sup>, Jelena R. Radonić<sup>1</sup>, Nataša B. Milić<sup>2</sup>,  
Nevena N. Grujić Letic<sup>2</sup>, Ivana J. Mihajlović<sup>1</sup>, Maja Lj. Milanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Srbija

<sup>2</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Medicinski fakultet, Hajduk Veljkova 3, 21000 Novi Sad, Srbija

## Izvod

Industrijske emergentne zagađujuće hemikalije, IEmH, su grupa supstanci koje se dominantno generišu industrijskom i antropogenom aktivnošću i putem otpadnih voda unose u sve sfere životne sredine. IEmH nisu uključene u rutinske monitoring programe, a sudbina, ponašanje i (eko)toksikološki efekti su još uvek nepoznati. IEmH se koriste u svakodnevnom životu, ali i doprinose stalnoj kontaminaciji vode, vazduha, biosistema i čoveka. Razvoj naprednih osetljivih analitičkih metoda i integralnih pasivnih uzorkivača omogućio je kvantifikovanje rezidua industrijskih emergentnih supstanci vrlo niskih koncentracija, reda veličine ppb, ppt i niže, u biotskim i abiotskim matriksima. Granične vrednosti i rutinski monitoring IEmH nije definisan zakonskom regulativom na nivou Evropske Unije. U okviru projekta NATO, *Science for Peace and Security*, 984087, sproveden je preliminarni skrining površinske vode Dunava u okolini Novog Sada i registrovano preko 140 različitih organskih emergentnih hemikalija.

**Ključne reči:** industrijske emergentne supstance, industrijska otpadna voda, Dunav, Novi Sad.

Dostupno na Internetu sa adrese časopisa: <http://www.ache.org.rs/HI/>

Industrijske emergentne hemikalije, IEmH, su specifična grupa jedinjenja prepoznatih kao zagađujuće materije, koje se dominantno generišu sintezom u okviru različitih industrijskih grana kao što su hemijska, petrohemijska, metalna i farmaceutska industrija [1]. Maksimalno dozvoljene koncentracije i rutinski monitoring IEmH nije definisan postojećim zakonskim regulativama na nivou Evropske Unije, dok su sudbina, transport i ekotoksičnost IEmH za sada nepoznate i u fazi su istraživanja. Iako primarno detektovane u površinskim vodama velikih rečnih slivova, rezidue IEmH su kasnije kvalitativno registrovane i u zemljištu, vazduhu, sedimentu, rečnom mulju i drugim abiotskim, ali i biotskim matriksima [2,3]. Kao aktivne supstance brojnih industrijskih i komercijalnih proizvoda (različiti farmaceutici, dezinfekciona sredstva, proizvodi za ličnu i kućnu higijenu, deterdženti, usporivači gorenja, nanomaterijali, pesticidi, plastifikatori, antikoroziivi i drugi), IEmH su prisutne u svakodnevnom životu [4]. Početkom 21. veka prepoznate su i detektovane kao potencijalno hazardne i vrlo toksične komponente sa mogućim kancerogenim, mutagenim i teratogenim efektima [5]. IEmH se detektuju u vrlo niskim koncentracijama reda veličine ppb, ppt i nižim, u površinskim i podzemnim vodama. Već dugi niz godina IEmH su prisutne u prirodnim recipijentima koji prihvataju industrijske i komunalne otpadne vode i različitim fizičko-hemijskim

STRUČNI RAD

UDK 504.5(497.113Dunav):628:54

Hem. Ind. 68 (1) 51–62 (2014)

doi: 10.2298/HEMIND121110028V

fenomenima difuzije i raspodele se transportuju i akumuliraju u biotskim i abiotskim matriksima. Veliki broj hemikalija, dominantno organskog i, u manjoj meri, neorganskog porekla, pripada grupi industrijskih emergentnih supstanci koje „poboljšavaju“ kvalitet svakodnevnog života, ali i doprinose konstantnoj kontaminaciji vode, vazduha, biosistema i čoveka. Prisustvo u površinskim vodama i migracija u podzemne vode, kao i mogućnost dospevanja u izvorišta pijaće vode, mogući su načini unosa IEmH u organizam čoveka. Rad predstavlja prvi pregled i opis specifičnih fizičko-hemijskih svojstava emergentne grupe hemikalija na srpskom jeziku.

## OSNOVNE FIZIČKO–HEMIJSKE KARAKTERISTIKE INDUSTRIJSKIH EMERGENTNIH HEMIKALIJA

Jedna od novoprepoznatih fizičko-hemijskih karakteristika IEmH u životnoj sredini je pseudoperzistencija. Permanentno ispuštanje otpadnih voda iz industrijskih postrojenja za prečišćavanje i direktan unos u akvatične sisteme bez tretmana, izazivaju pojavu nove karakteristike – pseudoperzistencije. I pored relativno kratkog vremena polu-života ( $t_{1/2}$ ) pojedinih industrijskih emergentnih hemikalija, karakteristika konstantnog prisustva IEmH i delovanje na akvatične organizme kategorizuje ih u pseudoperzistentne polutante. U medijumima životne sredine, pseudoperzistencija emergentnih supstanci javlja se kao rezultat znatno veće brzine unosa od brzine razgradnje IEmH jedinjenja [6]. Degradacija IEmH fizičko-hemijskim procesima, kao što su hidroliza, fotoliza, oksido-redukcija, kao i biološkim procesima, od kojih je primarna mikrobiološka degra-

Preписка: M.Lj. Milanović, Medicinski fakultet, Hajduk Veljkova 3, 21000 Novi Sad, Srbija.

E-pošta: majam021@yahoo.com

Rad primljen: 10. novembar, 2012

Rad prihvaćen: 29. mart, 2013

dacija, u sprezi je sa njihovom stalnom emisijom i unosom u akvatične medijume. Prisustvo IEmH u ekstremno niskim i vremenski konstantnim koncentracijama izdvaja ih od konvencionalnih polutanata. Nano i niže koncentracije emergentnih supstanci permanentno su prisutne u vodi i time se IEmH klasifikuju i u grupu „trace“ polutanata. Biodostupnost emergentnih supstanci od posebnog je značaja za akvatične organizme, jer se biotski matriks akvatičnih ekosistema nalazi pod direktnim pritiskom permanentnog dejstva IEmH. Savremenim istraživanjima je potvrđeno da dugotrajna upotreba i ekspozicija niskim dozama IEmH ima različite negativne efekte na biosistem, kao i na čoveka. Procena i predviđanje sinergetskih i inhibitornih efekata koje IEmH imaju na zdravlje čoveka vrlo je zahtevan i kompleksan istraživački zadatak. Poseban problem u vezi sa pseudoperzistentnim industrijskim polutantima jeste nedostatak relevantnih toksikoloških studija koje bi pružile neophodne podatke o mehanizmima delovanja IEmH na živi svet, u dužem vremenskom periodu [5]. Postojeće studije, naročito u našem okruženju, ograničene su na konvencionalne polutante koji, prisustvom u površinskim vodama i njihovom intenzivnom eksploatacijom, negativno utiču na ukupan kvalitet svih biosistema [7].

Koncentracija industrijskih emergentnih hemikalija u akvatičnom medijumu može se predvideti na osnovu emisije supstance u otpadnu vodu, dostupnih podataka o transformaciji supstance u životnoj sredini i količini otpadne vode po stanovniku. Procenjena koncentracija u okolini (eng. predicted environmental concentration, PEC) izračunava se na sledeći način [8]:

$$PEC = \frac{E_{\text{lokal}} \times F}{OVS \times \text{Kapacitet} \times \text{Faktor} \times R} \quad (1)$$

gde je *OVS* dnevna količina otpadne vode po stanovniku, *Kapacitet* – kapacitet postrojenja za tretman otpadne vode, *F* udeo emisije posmatrane supstance u površinsku vodu, *Faktor* – faktor koji uzima u obzir adsorpciju supstance na suspendovane čestice, *R* faktor razblaženja, a *Elokal* lokalna emisija supstance u otpadnu vodu.

Procena rizika po životnu sredinu može se izračunati poređenjem procenjene koncentracije supstance u okolini, PEC sa koncentracijom za koju je procenjeno da nema biološke efekte (eng. predicted no-effect concentration, PNEC). Odnos PEC i PNEC vrednosti treba da bude manji od jedinice, u suprotnom, rizik po životnu sredinu postoji i odgovarajuće mere moraju se preduzeti kako bi se rizik smanjio [8]:

$$\leftarrow \text{Rizik} \quad 1 < \frac{PEC}{PNEC} < 1 \quad \text{Nema rizika} \rightarrow \quad (2)$$

S obzirom na to da grupa IEmH pripada širokom opsegu različitih vrsta jedinjenja, generalizacija njihovih

fizičko–hemijskih karakteristika nije jednostavna. IEmH su dominantno lipofilne supstance, bioakumulativne i biomagnifikativne, čije log  $K_{ow}$  vrednosti leže u opsegu od –4,36 do 10,76. Mogu biti i polarne i nepolarne, sa rastvorljivošću u vodi od najniže  $10^{-56}$  do 2,4 g/l [9]. Takođe mogu imati kisela, bazna ili neutralna svojstva i nalaziti se u vidu jona ili zwitterjona. Fizičko–hemijska svojstva industrijskih emergentnih polutanata, kao što su rastvorljivost, isparljivost, sposobnost adsorpcije i apsorpcije, biorazgradljivost, stabilnost, perzistencija, polarnost i druga značajno se razlikuju i zavise od molekulske strukture i broja asimetričnih ugljenikovih atoma. Korelacijom na osnovu molekulske strukture utvrđeno je da estri, aromatični alkoholi i nitril grupa povećavaju sposobnost biodegradacije dok aromatični amoni, jodidi, nitro i azo grupa povećavaju perzistenciju jedinjenja. IEmH pokazuju akutnu i više hroničnu toksičnost, kao i ekotoksičnost, sa specifičnošću dejstva ekstremno niskih koncentracija. Fenomen niskih koncentracija u poslednje vreme izaziva posebnu pažnju, naročito kod emergentnih hemijskih supstanci koje ometaju rad endokrinog sistema živih organizama (eng. *Endocrine Disrupting Substances*, EDS) i predstavljaju rizik za ljudsko zdravlje i životnu sredinu. Poremećaj rada endokrinih žlezda posledica je stalnog prisustva IEmH, kao mono-molekula, u niskim koncentracionim nivoima. Piko i nano koncentracije IEmH odgovaraju biološkim koncentracijama hormona u organizmu, jer se broj molekula kreće u opsegu  $6,023 \times 10^{11}$  do  $6,023 \times 10^{14}$ . Nano koncentracioni nivoi i nano dimenzije mono-molekula odlikuju supstance koje pripadaju IEmH. Karakteristične osobine određene grupe emergentnih jedinjenja su i veoma raznovrsna i razgranata, dendrimerna struktura molekula, što je uzrok niže viskoznosti rastvora jedinjenja u odnosu na rastvore linearnih molekula sličnog hemijskog sastava i molarne mase. Veliki broj krajnjih polarnih funkcionalnih grupa omogućavaju dobru rastvorljivost jedinjenja i mogućnost različitih hemijskih reakcija i transformacija.

Polarna i/ili nepolarna priroda čitavog ili jednog dela molekula pojedinih IEmH često sprečava/otežava difuziju jedinjenja kroz graničnu površinu dve faze heterogenog sistema, a time i disperziju molekula iz vode u druge medijume životne sredine. Difuzione karakteristike IEmH su u skladu sa vrednostima koeficijenata difuzije karakterističnim za gasovitu, tečnu i čvrstu agregaciju [10,11].

Biološko i fiziološko dejstvo većine emergentnih supstanci zavisi od niskih doza. Utvrđeno je da odnos dejstva i doze nije obavezno linearan, odnosno nemonotona funkcija povezuje biološke efekte i koncentraciju. Za neke hemikalije, u koje spada i određen broj industrijskih emergentnih supstanci, u novije vreme otkriveno je da je toksična aktivnost više izražena pri niskim dozama. Efekat niskih doza karakterističan je za

mnoge supstance sa hormonskom aktivnošću (hormonske otrove, supstance koje ometaju rad endokrinog sistema), sintetske estrogene (kontraceptivne pilule), dioksine, pesticide, plastične aditive (bisfenol A, ftalate), konzervanse (parabene, triklosan), surfaktante, deterdžente i sastojke kozmetičkih proizvoda (benzofenone). Efekti niskih ili vrlo niskih doza do sada nisu dovoljno izučavani, jer je niske koncentracije nivoa bilo teško kvantifikovati. Pod pritiskom javnosti i sve većeg broja naučnih istraživanja koja ukazuju na paradoks niskih doza, evropska agencija EFSA (eng. *European Food Safety Authority*) je odobrila reevaluaciju toksičnosti niskih doza hemikalija, dominantno emergentnih supstanci, sa primarnim fokusom na bisfenol A i druge supstance koje ometaju rad endokrinog sistema.

Razvoj industrijskih procesa, upotreba različitih sintetskih emergentnih hemikalija, fenomen konstantnog prisustva i procena štetnih efekata nano koncentracija IEmH, zahtevaju pomeraje tradicionalnih pristupa i formiraju potpuno nov koncept analize i zaštite životne sredine [1,5,6].

#### KLASIFIKACIJA EMERGENTNIH SUPSTANCI

Danas CAS (eng. *Chemical Abstract Service*) registruje više od 32 miliona različitih organskih supstanci, pri čemu je od toga 15 miliona komercijalno dostupnih jedinjenja. Nažalost, neophodna kontrola i regulativni propisi postoje samo za 250000 CAS supstanci, što iznosi 1,6% od komercijalno korišćenih emergentnih supstanci (EmS). Većina EmS nisu registrovane, nemaju katastarske liste i definisane MDK (maksimalno dozvoljena koncentracija) i EQT (eng. *Environmental Quality Target*).

U okviru Projekta NORMAN (od eng. *Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants*) [12] definisana je dinamično otvorena lista najfrekventnije registrovanih i kvantifikovanih emergentnih supstanci. Prema NORMAN, EmS su definisane kao „supstance detektovane u životnoj sredini koje nisu uključene u rutinske monitoring programe u EU i čija sudbina, ponašanje i (eko)toksikološki efekti još uvek nisu potpuno poznati“. Najnoviju NORMAN listu čini 27 kategorija (klasa) sa više od 750 registrovanih emergentnih supstanci, a spisak EmS se proširuje i dopunjuje novo-prepoznatim supstancama sa emergentnim karakteristikama i delovanjem. EmS se najčešće klasifikuju na osnovu namene i primene, specifičnih efekata koje izazivaju, izvora emisije i tipa ekspozicije.

Prema navedenim kriterijumima, jedinjenja koja spadaju u grupu EmS mogu biti industrijske hemikalije, sredstva za ličnu i kućnu higijenu, dezinfekciona sredstva i nusproizvodi, kozmetički proizvodi, deterdženti, aditivi i agensi, farmaceutici, antioksidansi, usporivači gorenja, aditivi u proizvodnji nafte i naftnih derivata,

biološki metaboliti i toksini, steroidi, ksenoestrogeni i druge supstance koje ometaju rad endokrinog sistema, površinski aktivne materije, nanočestice, pesticidi i proizvodi njihove degradacije, različiti plastifikatori, teški metali, antikoroziivi, boje, lakovi i druga.

Procena ekspozicije akvatičnih sistema bazira se primarno na detektovanju koncentracionih nivoa emergentnih hemijskih komponenata u uzorcima vode i sedimenta [13]. Za industrijske emergentne supstance neophodna je kvantifikacija i definisanje kompleksnih procesa kojima IEmH podležu u životnoj sredini kao što su sorpcija, desorpcija i particija između čvrste i tečne faze, formiranje kompleksa u rastvorima, abiotske i biološke transformacije, oksido-redukциони i fotolitički procesi i dr. U domenu pomenutih prioriteta, adekvatno i efikasno uzorkovanje, kao i odgovarajuće instrumentalne analitičke metode od ključnog su značaja za dobijanje relevantnih podataka o koncentracijama i sudbini industrijskih emergentnih supstanci u akvatičnim ekosistemima.

#### UZORKOVANJE INDUSTRIJSKIH EMERGENTNIH HEMIKALIJA U VODENIM EKOSISTEMIMA

Usavršavanje savremenih analitičkih metoda, prvenstveno izuzetno osetljive i visoko selektivne masene spektrofotometrije, doprinelo je razvoju detektovanja rezidua emergentnih supstanci ekstremno niskih koncentracija u svim tipovima akvatičnih sistema [14]. Ranija istraživanja su bila uglavnom fokusirana na nepolarna i slabo polarna jedinjenja, kao što su PCBs (polihlorovani bifenili), PAHs (polciklični aromatični ugljovodonici), hlorovani rastvarači ili hlorovani pesticidi, kao što su DDT i derivati ili lindan i drugi. U poslednje vreme više pažnje se posvećuje savremenim polifunkcionalnim i često polarnim pesticidima, biocidima, lekovima, proizvodima za ličnu i kućnu higijenu i industrijskim hemikalijama [12].

Dok je u poslednje vreme fokus istraživanja bio usmeren ka razvoju novih, senzitivnijih analitičkih instrumenata i metoda, manja pažnja se posvećivala razvoju odgovarajućih tehnika uzorkovanja. Procedura za uzorkovanje i kvantifikaciju rezidualnih količina emergentnih supstanci u vodenoj sredini u većini slučajeva bazirana je bila na metodologiji preuzetoj iz rutinskog monitoringa prioritarnih organskih supstanci, i uglavnom se sastojala od periodičnog uzorkovanja. Ovakav tip uzorkovanja daje diskretne vrednosti koncentracija polutanata. U odsustvu vremenski integrisanih merenja, teško je registrovati određene vremenske oscilacije stepena kontaminacije sredine, kao i ekstremne epizodne emisije događaje. Problem se posebno odnosi na polarne emergentne supstance [12]. Vreme zadržavanja hidrofilnih komponenata u vodenoj sredini je kraće od vremena zadržavanja hidrofobnih organskih jedinjenja. Prisustvo dominantno hidrofilnih jedinjenja

u određenim akvatičnim sistemima (otpadne, površinske vode) može biti rezultat epizodnih akcidentnih događaja, koji mogu biti kratkotrajni i rezultirati visokim koncentracionim skokovima. Pojavila se potreba za razvojem odgovarajuće metodologije uzorkovanja i analitičke procedure, prilagođene detekciji i kvantifikaciji polutanata integrisanim modelom radi dobijanja adekvatne procene ekotoksikološkog rizika [12].

Jedno od rešenja problematike periodičnog uzorkovanja jeste povećanje frekvencije uzorkovanja ili instaliranje automatskih sistema uzorkovanja koji kolektuju veći broj uzoraka u određenom vremenskom periodu. Spajanje uzoraka prikupljenih na svakih sat vremena u jedan kompozitni dvadesetčetvoročasovni uzorak ili kontinualna on-line merenja specifičnih setova parametara, neka su od rešenja koja bi obezbedila reprezentativnost rezultata monitoringa emergentnih supstanci. Oba rešenja su skupa i u mnogim slučajevima nepraktična, s obzirom na to da zahtevaju reprezentativne lokalitete uzorkovanja i dodatnu infrastrukturu ili personal radi obezbeđenja, rukovanja i održavanja mehanički automatizovane opreme. Poslednjih decenija istraživanja su se fokusirala na iznalaženje alternativnih metoda uzorkovanja, kako bi se postojeći nedostaci prevazišli. Alternativa tradicionalnim metodama jeste primena pasivnih uzorkivača koji se postavljaju u dužem vremenskom periodu (od nekoliko dana do nekoliko nedelja), kako bi obezbedili dobijanje srednjih vrednosti koncentracija za određeni kontinualni vremenski interval (eng. *time-weighted average concentrations*, TWA) [15,16].

Pasivno uzorkovanje predstavlja savremenu tehniku za vremenski integrisana merenja koncentracionih nivoa zagađujućih materija prisutnih u različitim medijumima životne sredine, vazduhu, vodi i sedimentu, izuzetno pogodnu za različite tipove monitoringa. Poslednjih decenija, različiti tipovi pasivnih uzorkivača predmet su fundamentalnih, razvojnih i primenjenih istraživanja u okviru velikog broja interdisciplinarnih studija. Rezultatima fundamentalnih istraživanja postižu se nova i proširuju postojeća znanja o fenomenima transporta polutanata između medijuma pasivnog uzorkivača i okolnog fluida. Razvojnim procesima usavršava se tehnika uzorkovanja i unapređuju konstruktivne performanse samih uređaja, dok monitoring programi širom Evrope uvode pasivnu metodologiju u oblasti u kojima do sada nije bila praktično primenjena [17].

Metodologija pasivnog uzorkovanja koristi se za monitoring životne sredine od sedamdesetih godina prošlog veka, razvojem i primenom prvih uzorkivača za procenu kvaliteta vazduha i izloženosti radnog prostora potencijalno opasnim zagađujućim materijama u vazduhu [17]. Nasuprot tome, pasivni uzorkivači prilagođeni praćenju kvaliteta vode, vazduha, zemljišta i sedimenta su u fazi razvoja i uvođenja.

Razvojem pasivnih uzorkivača sa semi-permeabilnim membranama (eng. *Semipermeable Membrane Device*, SPMD), počinje široka primena u monitoringu perzistentnih organskih polutanata i drugih nepolarnih organskih jedinjenja u vodenim sredinama [18]. Deset godina kasnije, uvođenjem POCIS uzorkivača (eng. *Polar Organic Chemical Integrative Sampler*) [19,20] i *Chemcatcher* koncepta [21–23], pogodnih za uzorkovanje hidrofilnih organskih jedinjenja, uključujući industrijske hemikalije, prvenstveno nove grupe pesticida, farmaceutike i proizvode za ličnu negu, naglo raste broj publikacija o razvoju, optimizaciji rada i primeni pasivnih uzorkivača za industrijske emergentne supstance prisutne u akvatičnim sistemima. U skorije vreme objavljen je veliki broj članaka koji opisuju dizajn, postupak kalibracije, procene kvaliteta i primenu različitih tipova uređaja za monitoring vode [15,24–27], kao i nekoliko revijalnih članaka o mogućoj primeni pasivnih uzorkivača u praćenju prisustva industrijskih emergentnih supstanci u vodenim sredinama [28,29].

Pasivno uzorkovanje predstavlja metodu koja svojim osnovnim karakteristikama pruža niz prednosti, kako u analitičkim, tako i u praktičnim okvirima istraživačkog rada. Osnovne karakteristike metode uzorkovanja su jednostavna konstrukcija uređaja (sadrže uglavnom pojedinačne polimerne sorpcione medijume), niska cena, tehnička jednostavnost u radu, mogućnost kontinualnog rada tokom dužeg vremenskog perioda, kao i činjenica da pasivnim uzorkivačima za rad nije potrebna električna energija. Danas, ovi uređaji predstavljaju deo razvojne strategije monitoringa velikog broja prioriternih i industrijskih emergentnih hemikalija u akvatičnim medijumima.

U okviru eksperimentalnog istraživačkog rada, metodologija pasivnog uzorkovanja primenjuje se istovremeno kao komparativna i alternativna metoda standardnoj metodologiji. Dobijeni podaci pružaju informacije o dugotrajnoj kontaminaciji vodenih ekosistema određenim industrijskim emergentnim i prioriternim supstancama, verifikaciju rezultata dobijenih klasičnim metodama uzorkovanja i komparaciju visine koncentracionih nivoa na velikom broju prostorno udaljenih tačaka. Koncentracioni nivoi detektovani u vodi i sedimentu, na istom lokalitetu u različitim vremenskim periodima, omogućuju analizu raspodele industrijskih emergentnih supstanci između dva medijuma (tečnost/čvrsta faza) i praćenje trenda prostornih i sezonskih varijacija.

Razvijeni za „*in-situ*“ ili laboratorijska merenja, pasivni ili „difuzni“ uzorkivači (eng. *passive sampler*, PAS) pogodni su za prikupljanje zagađujućih materija prisutnih u vodi i sedimentu, dinamikom koju kontrolišu parametri prirodnih fenomena prenosa mase – fluks i koeficijent spontane multikomponentne difuzije.

Analiti se akumuliraju u odgovarajućem sorpcionom materijalu unutar pasivnog uzorkivača. Sorpciona faza može biti rastvarač, hemijski reagens, apsorpcioni polimer ili porozni adsorpcioni materijal. S obzirom na to da je najveći broj uzorkivača za hidrofobna jedinjenja baziran na difuziji i apsorpciji u neporoznim polimerima, većina uzorkivača polarnih organskih jedinjenja (na primer, industrijska emergentna jedinjenja) i metala zasniva se na difuziji kroz porozne membrane i sorpciji na selektivnim adsorpcionim materijalima. U novije vreme predstavljen je novi pasivni uzorkivač za polarna organska jedinjenja koji se zasniva na dostizanju stanja ravnotežnog zasićenja sorpcionog medijuma [30]. Osnovu uzorkivača čini polimerni materijal (eng. *poly(ethylene-co-vinyl acetate-co-carbon monoxide)*, PEVAC) koji je pokazao intenzivniju sorpciju za nekoliko vrsta polarnih pesticida i farmaceutika, u odnosu na silikonske materijale. Izbor pogodnih materijala kao polimernih apsorbenata sa velikim kapacitetom zadržavanja, predstavlja optimalan pristup u budućem razvoju tehnologija pasivnog uzorkovanja vode i može zameniti trenutno korišćene složene uzorkivače bazirane na adsorpciji. Akumulacija jedinjenja u medijumu uzorkivača odvija se u periodu od nekoliko dana do nekoliko nedelja.

Pasivni uzorkivači doprinose porastu osetljivosti analitičkih metoda, s obzirom na to da se unutar polimernog sorpcionog medijuma odvija pre-koncentrovanje i čuvanje analita. Za razliku od mnogih klasičnih metoda, opisan tip uzorkovanja omogućuje povećanje osetljivosti za širok opseg komponenata i poboljšanje stabilnosti analita unutar uzorka, bez dodatnih tretmana (podešavanja pH vrednosti i drugo). U nekim slučajevima, primena pasivnih uzorkivača omogućuje smanjenje, ili čak potpunu eliminaciju upotrebe velikih količina ekstrakcionih rastvarača. Nakon uzorkovanja, zagađujuće supstance akumulirane u medijumu uzorkivača se ekstrahuju i određenim analitičkim postupkom kvantifikuju. Dobijeni rezultati daju podatke o proseč-

nim nivoima koncentracija polutanta u vodi (slika 1) u integrisanom vremenskom periodu.

### ANALIZA PRISUSTVA INDUSTRIJSKIH EMERGENTNIH HEMIKA LIJA U VODENOJ SREDINI

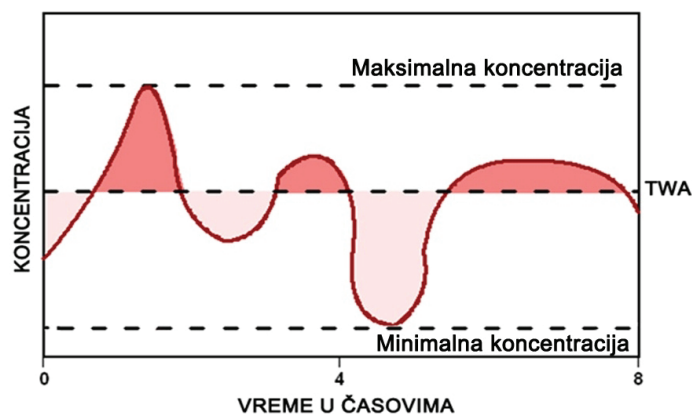
Registrowanje rezidua industrijskih emergentnih supstanci zahteva savremene analitičke metode niskih granica detekcije, kao što su gasna hromatografija/masena spektrometrija – GC/MS, gasna hromatografija/tandem masena spektrometrija – GC–MS/MS, tečna hromatografija/masena spektrometrija – LC/MS ili tečna hromatografija/tandem masena spektrometrija – LC–MS/MS [31–37]. Jedan od specifikuma analize emergentnih supstanci jeste i složenost uzoraka (kao što su otpadne vode ili kanalizacioni mulj), kao i problem analize većeg broja jedinjenja iz jedinstvenog uzorka.

#### Priprema uzoraka

Selektivna i visoko efikasna ekstrakcija čvrstom fazom (SPE) kod koje se, kao sorbent, koristi kopolimer divinilbenzena i vinilpirolidana (npr. Oasis HLB) jedna je od najčešće korišćenih metoda za koncentrovanje emergentnih analita [38,39]. Pre ekstrakcije, uzorcima se dodaje izotopski obeležen interni standard [38] i uzorci se najčešće eluiraju pomoću metanola [38], smeše dihlormetana i acetonitrila [40] ili smeše acetona i metanola [41–43]. Osim metode SPE [44–46], koristi se i mikroekstrakcija na čvrstoj fazi (SPME), koja se bazira na polidimetilsiloksanu (PDMS) kao materijalu za izdvajanje analita iz uzorka vode, ali se takođe koriste i alternativni sorpcioni materijali kao što su poliakrilati, kopolimeri PDMS sa divinilbenzenom, kao i kopolimeri polietilenglikola sa divinilbenzenom. Tradicionalna metoda tečno-tečne (LL) ekstrakcije se ređe koristi.

#### Metode analize uzoraka

Nakon prekoncentracije uzoraka nekom od pomenutih tehnika (SPE, SPME ili LL), uzorci se analiziraju



Slika 1. Prosečne vrednosti koncentracije zagađujuće materije u integrisanom vremenskom periodu.  
Figure 1. Average concentrations of pollutants over integrated time period.

kombinovanim metodama kao što su LC/MS ili GC/MS, kao i kombinacijom LC–MS/MS [31–34,47–52]. Prikaz najčešće korišćenih metoda za pripremu i analizu uzoraka vode i detekciju određenih industrijskih emergentnih hemikalija dat je u tabeli 1.

### Najčešće detektovane industrijske emergentne hemikalije u slivu Dunava

S obzirom na to da je velika teritorija aluvijalne ravni Dunava, hemijski ekostatus sliva reke od izuzetnog je značaja za stanovništvo država kroz koje protiče: Nemačke, Austrije, Slovačke, Mađarske, Hrvatske, Srbije, Bugarske, Rumunije, Moldavije, Ukrajine i drugih u okviru sliva. Pored standardnih ekotoksikoloških ispitivanja, detekcija i kvantifikacija industrijskih emergentnih hemikalija prepoznata je kao neophodan segment za utvrđivanje hemijskog ekostatusa Dunava i njegovih pritoka.

U okviru različitih istraživačkih ekspedicija i projekata u Dunavu i pritokama detektovan je značajan broj industrijskih emergentnih i određen broj prioritarnih supstanci [60–64]. Istraživanja su bila fokusirana na sledeće grupe jedinjenja: farmaceutike i njihove metabolite (kofein, karbamazepin, 4-formilaminoantipirin (4-FAA), 4-acetilaminoantipirin (4-AAA), ciprofloksacin, eritromicin, azitromicin, ibuprofen, diklofenak, sulfametoksazol, trimetoprim, gemfibrozil, bezafibrat, ketoprofen, naproksen, lorazepam, sotalol), pesticide i njihove degradacione produkte (karbendazim, bentazon, 2,4-dihlorofenoksi sirćetna kiselina (2,4-D), mekoprop, antrazin, terbutilazin, diuron, izoproturon, simazin, propazin), sredstva za ličnu higijenu (metiljasmonat, cikloheksasiloksan), usporivače gorenja (trifenilfosfat), perfluorne kiseline (PFOS, PFOA, PFHpA, PFNA), supstance koje ometaju rad endokrinog sistema (nonilfenol (NP), 4-nonilfenoksi sirćetna kiselina (NPE<sub>1</sub>C), oksifenol (OP),

nonilfenol etoksilati (NPEOs), bisfenol A, estron), aromatične komponente (metiljononi), benzotriazoli i druge IEmH.

Istraživanja su pokazala da se određene EmS češće registruju u samom Dunavu nego u njegovim pritokama [38]. Karakteristično je da se kofein, gemfibrozil, nitrofenoli, PFHpA, PFOA, PFOS, karbamazepin, sulfametoksazol, terbutilazin, NPE<sub>1</sub>C i benzotriazoli detektuju skoro u svakom uzorku vode Dunava. U pritokama frekventnije se registruju simazin, bisfenol A i nonilfenol [60,64]. Uočena pojava objašnjava se specifičnim emisionim izvorima, degradacionim procesima i razblaženjem nakon ulivanja u Dunav. Maksimalne koncentracije u uzorcima Dunava detektovane su za sulfametoksazol (11600 ng/l), ciprofloksacin (2610 ng/l), gemfibrozil (1700 ng/l), kofein (1467 ng/l), eritromicin (420 ng/l), benzotriazol (380 ng/l), 4-AAA (354 ng/l), NPE<sub>1</sub>C (307 ng/l), nonilfenol (240 ng/l), trimetoprim (223 ng/l), 4-FAA (213 ng/l), toliltriazol (130 ng/l), bisfenol A (68 ng/l), karbamazepin (66 ng/l) i terbutilazin (63 ng/l), a u pritokama reke Dunav za kofein (6798 ng/l), NPE<sub>1</sub>C (3352 ng/l), nonilfenol (1400 ng/l), karbamazepin (945 ng/l), ibuprofen (718 ng/l), bisfenol A (490 ng/l) [38,61,64]. Samo u malom broju uzoraka površinske vode Dunava, nonilfenol i bisfenol A su detektovani u vrlo visokim koncentracijama. Registrovana pojava ukazuje na specifične koncentrisane primarne izvore emisije supstanci, degradacione procese u vodenoj sredini i turbulentan režim strujanja.

U R. Srbiji relativno visoki koncentracioni nivoi PFNA detektovani su u Tisi, čije su prosečne vrednosti iznosile 108 ng/l. U istim uzorcima površinskih slojeva Tise, detektovani su i PFOA, PFOA i PFOS sa maksimalnim koncentracijama i do 10, 3 i 3 ng/l, redom [38]. Perfluoro rezidue u slivu Dunava ukazuju na to da se u tok reke Tise ispuštaju industrijske otpadne vode specifič-

Tabela 1. Metode za pripremu uzoraka i detekciju pojedinih predstavnika industrijskih emergentnih hemikalija  
Table 1. Methods for sample preparation and detection of individual representatives of industrial emerging chemicals

Analiti	Priprema uzorka	Detekcija	Literatura
DBP, DEHP - ftalati, BPA - plastifikator	SPE	GC/MS	Baugros i sar [53]
Perfluorne kiseline (PFOS, PFOA)	SPE	LC/MS	So i sar. [54]
Benzotriazol	SPE	GC/MS	Kiss i Fries [55]
Bisfenol A	SBSE (eng. <i>stir bar sorptive extraction</i> )	GC/MS	Kawaguchi i sar. [56]
Sedativi, hipnotici – butalbital, pentobarbital, heksobarbital, antikonvulzivi – fenobarbital	Filtracija / SPE	GC/MS	Peschka i sar. [32]
Antidepresivi	SPE	Kapilarna elektroforeza–MS (TOF)	Himmelsbach i sar. [57]
Antidepresivi – fluoksetin, citalopram, fluvoksamin, sertralin	SPE i LL ekstrakcija	HPLC (ESI)–MS/MS	Vasskog i sar. [31]
Antibiotik – oksitetraciklin	–	Imunoeseji	Himmelsbach i Buchberger [58]
Farmaceutici, proizvodi za ličnu higijenu	SPE (Oasis HLB)	LC–MS/MS	Loos i sar. [38]
Farmaceutici, regulatori lipida	SPE ili LL ekstrakcija	Kapilarna elektroforeza–MS	Ahrer i sar. [59]
Proizvodi za ličnu higijenu	LL ekstrakcija	GC	Teijon i sar. [39]

nog proizvodnog procesa u okviru koga se umesto PFOA, koristi PFNA.

Aktivne supstance farmaceutičkih proizvoda se otpadnim vodama unose u Dunav, prilično podjednako duž čitavog toka [60,61,63]. Istraživanjima je utvrđen specifično visok nivo koncentracija karbamazepina (5H-dibenzo[*b,f*]azepin-5-karboksamid, C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O) na svim mernim mestima, što se objašnjava neočekivano velikom upotrebom i nekontrolisanim odlaganjem ovog antiepileptika. Registrovana je direktno proporcionalna korelacija između naseljenosti područja kroz koje protiče reka i prisustva farmaceutika u površinskim slojevima rečnih tokova do dubine od 1m. Specifičan porast rezidualnih nivoa sulfametoksazola (4-amino-N-(5-metiloksazol-3-il)-benzensulfonamid, C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>S) izmeren je na lokalitetima donjeg toka Dunava. Kako bi se stekao uvid u poreklo rezidua antibakterijskog sulfonamida, sprovedena su detaljnija istraživanja u pritokama donjeg toka reke, kojima je utvrđeno da se uočen porast koncentracionih nivoa sulfametoksazola javlja kao posledica visokih koncentracija ovog farmaceutika u pritokama Velika Morava (85 ng/l), Timok (62 ng/l), Iskar (77 ng/l), Rusenski Lom (69 ng/l) i Arges (204 ng/l). Nizvodno od Beograda, nakon ulivanja Velike Morave u Dunav (1110 km od ušća Dunava), detektovane su koncentracije ibuprofena (nesteroidni antiupalni lek, (RS)-2-[4-(2-metilpropil)fenil]propanska kiselina, C<sub>13</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>) u opsegu od 9 do 27 ng/l. Smatra se da su nivoi posledica povećane koncentracije ibuprofena u Velikoj Moravi, gde su registrovane vrednosti od 34 ng/l. Na ušću Dunava, ibuprofen je detektovan u koncentraciji od 5 ng/l [60].

Prisustvo pesticida u površinskim vodama Dunava i pritoka, u velikoj meri zavisi od perioda godine u kome se uzorkovanje realizuje. Značajne sezonske oscilacije u nivoima koncentracija mogu se uočiti, zavisno od dinamike poljoprivredne proizvodnje i tretiranja obradivog zemljišta u blizini reke. Najviše koncentracije za 2,4-D, jednog od najčešće primenjivanih herbicida, izmerene su nizvodno od Budimpešte i neposredno uz severnu granicu Vojvodine (oko 50 ng/l). Koncentracioni nivoi bentazona ujednačeni su duž čitavog toka Dunava i iznose od 5 do 10 ng/l. Nezavisno od regiona, detektovane koncentracije izoproturona i diurona bile su oko 5 ng/l i manje [38,64].

Zbog načina analitičkog postupka kvantifikacije nonilfenola (NP), u literaturi se objavljuju koncentracije isključivo >50 ng/l. Samo u malom broju analiziranih uzoraka vode Dunava detektovano je prisustvo NP (kod Gornjeg Milanovca (240 ng/l) i Vilkova (180 ng/l)) [38]. Prekoračenje standarda kvaliteta (eng. *Environmental Quality Standard*, EQS) definisanog direktivom Evropske unije (eng. *Water Framework Directive*, WFD) od 0,3 µg NP/l uočeno je u dve pritoke Dunava, Argesu (1300 ng/l) i Timoku (500 ng/l). Smatra se da je osnovni

uzrok izmerenih visokih koncentracija nonilfenola direktno izlivanje netretirane otpadne vode [60]. Najviši nivoi koncentracija alkilfenolnih komponenata (NP iznad 2,83 mg/kg) u sedimentu detektovani su u okolini Pančeva [65]. Bisfenol A, supstanca koja ometa rad endokrinog sistema i u proceduri je priključivanja listi prioriternih supstanci definisanoj EU direktivama, detektovan je u reci Savi, u koncentracijama većim od 246 ng/l. U Dunavu, bisfenol A izmeren je u pojedinim uzorcima vode, u relativno niskim koncentracijama (frekvencija detektovanja 29%) na sledećim lokalitetima: kod Bratislave, nakon ulivanja Morave, (116 ng/l), nizvodno od Budimpešte (12 ng/l), nizvodno od ulivanja Drave (27 ng/l) i na ušću Save (15 ng/l) [60,61].

Analizom vode Dunava duž čitavog toka, u svakom analiziranom uzorku kvantifikovani su značajni koncentracioni nivoi antikorozivne industrijske emergentne hemikalije benzotriazola [60,66]. Najviše prosečne vrednosti izmerene za 1H-benzotriazol (oko 213 ng/l) i toliitriazol (81 ng/l) [38] niže su u poređenju sa monitoring podacima drugih rečnih slivova Evrope (Rajne, Elbe i reke Po) [67–69].

U okviru međunarodnog NATO projekta [63,66,70,71] izvršen je preliminarni skrining najfrekventnije detektovanih industrijskih emergentnih hemikalija na odabranim lokalitetima aluvijalne ravni Dunava u okolini grada Novog Sada. Tačke uzorkovanja (slika 2) odabrane su sa ciljem utvrđivanja uticaja industrijskih i komunalnih otpadnih voda grada Novog Sada na kvalitet vode Dunava. Ovakav tip istraživanja po prvi put se sprovodi u okolini grada Novog Sada, Vojvodini i Srbiji.

Primarnim skriningom uzoraka površinske vode Dunava u okolini grada Novog Sada detektovano je više od 150 organskih polutanata iz grupe industrijskih emergentnih i prioriternih supstanci. Preliminarna kvalitativna analiza ukazuje na prisustvo kofeina, metiljasmonata, cikloheksasiloksana, trifenilfosfata, terc-butilokspirodeka-dien-diona, metiljonona i benzotriazola [66]. Kvantitativna analiza potvrdila je prisustvo rezidua kofeina i njegovih metabolita teobromina i teofilina i antikoroziva, benzotriazola, u svim analiziranim uzorcima vode Dunava. U okviru proširenog obima kvantitativnih određivanja, u deset uzoraka površinske vode aluvijalne ravni Dunava (u regionu Vojvodine) detektovano je (frekvencija detektovanja 97%) prisustvo rezidua metomila (S-metil-N-(metilkarbamoiloksi)-tioacetimidat), karbamatnog polarnog pesticida koji se nalazi na otvorenoj NORMAN listi trenutno najfrekventnije registrovanih i kvantifikovanih emergentnih supstanci. Detektovani koncentracioni nivoi ukazuju na permanentno prisustvo IEmH u površinskim slojevima Dunava kod Novog Sada, kao i na potrebu sistematskog praćenja određenog broja pseudoperzistentnih jedinjenja u akviferu aluvijalne ravni Dunava u dužem vre-



Slika 2. Tačke preliminarnog skrininga odabranih emergentnih supstanci u okolini grada Novog Sada.  
Figure 2. The points selected for preliminary screening of emerging substances in the vicinity of Novi Sad.

menskom periodu. Potrebno je obezbediti analizu uzoraka u više prostornih i vremenskih koordinata i povećati broj analiziranih jedinjenja, kako bi se stekao potpuniji uvid u hemijski ekostatus Dunava, prvenstveno na mestima ispuštanja industrijske otpadne vode i komunalne vode onečišćene industrijskim hemikalijama koje se svakodnevno koriste.

#### OPTEREĆENOST VODOTOKOVA HEMIJSKOM EMISIJOM INDUSTRIJSKIH EMERGENTNIH HEMIKA LIJA

Za praćenje opterećenosti vodotokova koriste se maseni fluks i masa opterećenja vode. Maseni fluks je specifična veličina za određeno područje i izražava se kao masa industrijskog polutanta koji prolazi kroz određenu oblast u jedinici vremena (masa/vreme/površina). Masa opterećenja vode ( $W$ ) predstavlja zbir svih masenih flukseva i izražava se kao masa/vreme (kg/s ili t/godina):

$$W = C \times Q = C \times K \times i \times A \quad (3)$$

gde je:  $C$  – koncentracija polutanta, ng/l,  $Q$  – protok vode, m<sup>3</sup>/s,  $K$  – Darsijev koeficijent filtracije,  $i$  – hidra-

ulički gradijent, m/m, a  $A$  – poprečni presek upravan na pravac tečenja, m<sup>2</sup> [72].

Koncentracije industrijskih emergentnih hemikalija na mestu izlivanja u površinske recipijente mogu biti relativno konstantne s obzirom na permanentnu emisiju iz industrijskih postrojenja i domaćinstava. Opterećenost vodotokova određenim industrijskim emergentnim hemikalijama, odnosno koncentracija polutanta koja se u jedinici vremena ispušta u vodotok, može se jednostavno izračunati poznavanjem koncentracije IEmH i protoka vode. Velike reke imaju relativno konstantan ukupan protok. Protok Dunava iznosi približno, u m<sup>3</sup>/s: 1180 u Austriji, 1400 u Mađarskoj, 2460 u Srbiji nizvodno od Tise, 3200 nizvodno od Velike Morave, 4830 nizvodno od Timoka i 6420 nizvodno od Argesa [38]. Poznavanje vrednosti masenog fluksa i ukupnog opterećenja vodotokova određenim IEmH je neophodno jer omogućuje upravljanje rizikom, izbor adekvatnog tretmana za prečišćavanje vode i uštedu troškova, prioritizaciju polutanata i selekciju lokaliteta, razvoj modela rane predikcije, donošenje odluka odgovarajućih regulatornih tela i optimalno integralno upravljanje zaštitom životne sredine.



## ZAKLJUČAK

U radu je po prvi put na srpskom jeziku dat pregled nalaženja i karakterističnih fizičko-hemijskih svojstava industrijskih emergentnih hemikalija u životnoj sredini. Za industrijske emergentne supstance, ne postoji zakonska regulativa i odgovarajući pravilnici, obavezan monitoring kao i definisane maksimalno dozvoljene koncentracije u različitim medijumima životne sredine.

Industrijske emergentne hemikalije su novoprepoznata grupa supstanci, koje nisu uključene u rutinske monitoring programe i čija sudbina, ponašanje i (eko)-toksikološki efekti veoma niskih koncentracija, reda veličine ppb, ppt i niže u biotskim i abiotskim matriksima još uvek nisu potpuno poznati.

Pasivno uzorkovanje je prepoznato kao jedna od najprihvatljivijih tehnika za vremenski integrisana merenja koncentracionih nivoa industrijskih emergentnih supstanci prisutnih u različitim medijumima životne sredine, posebno u vodi i sedimentu.

Na osnovu prvih skrining analiza površinske vode Dunava u okolini Novog Sada registrovano je više od 140 organskih jedinjenja među kojima su i industrijske emergentne hemikalije.

S obzirom na to da relevantna procena rizika za većinu IEmH ne može biti realizovana sa dovoljnom sigurnošću, potrebne su inovirane osetljive instrumentalne metode analize i detekcije, uz modele predviđanja i sistem ranog upozorenja u cilju preventivnih aktivnosti, što predstavlja nov koncept kontrolnog monitoringa zaštite životne sredine.

## Zahvalnica

Rezultati prikazani u radu deo su istraživanja realizovanih u okviru programa NATO Science for Peace and Security (ESP.EAP.SFPP 984087), projekta br. 680-00-140/2012-09/13 i projekta III46009 finansiranog od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

## LITERATURA

- [1] M. Vojinović Miloradov, M. Dimkić, M. Stupavski, S. Jokanović, B. Beronja, B. Tot, M. Stošić, Emerging substances of concern and their occurrence in surface water and groundwater, TOP 2011, Časta, Papirnička, Slovak Republic, 2011, Proceedings, pp. 277–288.
- [2] I. Mihajlovic, M. Vojinovic-Miloradov, E. Fries, Application of Twisselmann extraction, SPME, and GC-MS to assess input sources for organophosphate esters into soil, Environ. Sci. Technol. **45** (2011) 2264–2269.
- [3] I. Mihajlovic, E. Fries, Atmospheric deposition of chlorinated organophosphate flame retardants (OFR) onto soils, Atmos. Environ. **56** (2012) 177–183.
- [4] E. Fries, I. Mihajlovic, Pollution of soils with organophosphorus flame retardants and plasticizers, J. Environ. Monit. **13** (2011) 2692–2694.

- [5] M. Vojinović-Miloradov, M. Turk Sekulić, J. Radonić, I. Mihajlović, M. Stošić, Emerging substances of concern – a shift in traditional thinking, XV International Eco-Conference on environmental protection of urban and suburban settlements, Novi Sad, Serbia, 2011, Proceedings, pp. 265–271.
- [6] M. Vojinović Miloradov, M. Turk Sekulić, J. Radonić, J. Kiurski, D. Milovanović, I. Spanik, I. Mihajlović, Pseudo-persistent pollutant in the environment: emerging substances, XVII International Symposium on Analytical and Environmental Problems, Szeged, Hungary, 2011, Proceedings, pp. 180–184.
- [7] M. Dalmacija, B. Dalmacija, D. Krčmar, M. Prica, Lj. Rajić, S. Rončević, O. Gavrilović, Solidifikacija/stabilizacija sedimenta vodotoka Krivaja zagađenog metalima, Hem. Ind. **66** (2012) 469–478.
- [8] J.O. Straub, Environmental risk assessment for new human pharmaceuticals in the European Union according to the draft guideline/discussion paper of January 2001, Toxicol Lett. **131** (2002) 137–143.
- [9] K.H. Wedepohl, C.W. Correns, D.M. Shaw, Behavior during weathering and rock Alteration, in: Handbook of geochemistry, Vol II Part 4, Elements Kr(36) to Ba(56), Springer-Verlag, New York, 1978.
- [10] J. Radonić, M. Vojinović-Miloradov, M. Turk-Sekulić, J. Kiurski, M. Đogo, D. Milovanović, The octanol-air partition coefficient KOA as a predictor of gas-particle partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls at industrial and urban sites, J. Serb. Chem. Soc. **76** (2011) 447–458.
- [11] J. Radonić, D. Čulibrk, M. Vojinović-Miloradov, B. Kukić, M. Turk-Sekulić, Prediction of gas-particle partitioning of PAHs based on M5' model trees, Thermal Science **15** (2011) 105–114.
- [12] NORMAN (Network of Reference Laboratories for Monitoring of Emerging Environmental Pollutants). The Norman Database on Emerging Substances, <http://www.norman-network.net> (pristupljeno 2.03.2012.).
- [13] R.P. Schwarzenbach, B.I. Escher, K. Fenner, T.B. Hoffstetter, C.A. Johnson, U. von Gunten, B. Wehrli, The challenge of micropollutants in aquatic systems, Science **313** (2006) 1072–1077.
- [14] C. Zwiener, F.H. Frimmel, LC-MS analysis in the aquatic environment and in water treatment – A critical review. Part II: Applications for emerging contaminants and related pollutants, microorganisms and humic acids, Anal. Bioanal. Chem. **378** (2004) 862–874.
- [15] B. Vrana, I.J. Allan, R. Greenwood, G.A. Mills, E. Dominiak, K. Svensson, J. Knutsson, G. Morrison, Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water, TrAC Trends Anal. Chem. **24** (2005) 845–868.
- [16] K. Booij, B. Vrana, J.N. Huckins, in: R. Greenwood, G. Mills, B. Vrana (Eds.), Theory, modelling and calibration of passive samplers used in water monitoring, Comprehensive Analytical Chemistry Series 48, Elsevier, Amsterdam, 2007, pp. 141–169.
- [17] M. Turk, J. Jakšić, M. Vojinović Miloradov, J. Klanova, Post-war levels of persistent organic pollutants (POPs) in

- air from Serbia determined by active and passive sampling methods, *Environ. Chem. Lett. J.* **5** (2007) 109–113.
- [18] J.N. Huckins, G.K. Manuweera, J.D. Petty, D. Mackay, and J.A. Lebo, Lipid-containing semipermeable membrane devices for monitoring organic contaminants in water, *Environ. Sci. Technol.* **27** (1993) 2489–2496.
- [19] A. Alvarez, Development of an integrative sampling device for hydrophilic organic contaminants in aquatic environments, PhD Thesis, University of Missouri-Columbia, 1999.
- [20] J.D. Petty, J.N. Huckins, D.A. Alvarez, Device for sequestration and concentration of polar organic chemicals from water, US Patent 6,478,961 (2002).
- [21] J.K. Kingston, R. Greenwood, G.A. Mills, G.M. Morrison, B.L. Persson, Development of a novel passive sampling system for the time-averaged measurement of a range of organic pollutants in aquatic environments, *J. Environ. Monitor.* **2** (2000) 487–495.
- [22] B. Vrana, G.A. Mills, E. Dominiak, R. Greenwood, Calibration of the Chemcatcher passive sampler for the monitoring of priority organic pollutants in water, *Environ. Pollut.* **142** (2006) 333–343.
- [23] B. Vrana, G.A. Mills, M. Kotterman, P. Leonards, K. Booi, R. Greenwood, Modelling and field application of the Chemcatcher passive sampler calibration data for the monitoring of hydrophobic organic pollutants in water, *Environ. Pollut.* **145** (2007) 895–904.
- [24] A. Kot-Wasik, B. Zabiegała, M. Urbanowicz, E. Dominiak, A. Wasik, J. Namieśnik, Advances in passive sampling in environmental studies, *Anal. Chim. Acta* **602** (2007) 141–163.
- [25] S.L. MacLeod, E.L. McClure, C.S. Wong, Laboratory calibration and field deployment of the polar organic chemical integrative sampler for pharmaceuticals and personal care products in wastewater and surface water, *Environ. Toxicol. Chem.* **26** (2007) 2517–2529.
- [26] G. Ouyang, J. Pawliszyn, Configurations and calibration methods for passive sampling techniques, *J. Chromatogr., A* **1168** (2007) 226–235.
- [27] F. Stuer-Lauridsen, Review of passive accumulation devices for monitoring organic micropollutants in the aquatic environment, *Environ. Pollut.* **136** (2005) 503–524.
- [28] G.A. Mills, B. Vrana, I. Allan, D.A. Alvarez, J.N. Huckins, R. Greenwood, Trends in monitoring pharmaceuticals and personal-care products in the aquatic environment by use of passive sampling devices, *Anal. Bioanal. Chem.* **387** (2007) 1153–1157.
- [29] H. Söderström, R.H. Lindberg, J. Fick, Strategies for monitoring the emerging polar organic contaminants in water with emphasis on integrative passive sampling: Tools for the REACH Programme – analytical methods for the evaluation of industrial contaminants, *J. Chromatogr., A* **1216** (2009) 623–630.
- [30] J.A. Magnér, T.E. Alsberg, D. Broman, Evaluation of poly(ethyleneco-vinyl acetate-co-carbon monoxide) and polydimethylsiloxane for equilibrium sampling of polar organic contaminants in water, *Environ. Toxicol. Chem.* **28** (2009) 1874–1880.
- [31] T. Vasskog, U. Berger, P. Samuelsen, R. Kallenborn, E. Jensen, Selective serotonin reuptake inhibitors in sewage influents and effluents from Tromsø, Norway, *J. Chromatogr., A* **1115** (2006) 187–195.
- [32] M. Peschka, J.P. Eubeler, T.P. Knepper, Occurrence and fate of barbiturates in the aquatic environment, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 7200–7206.
- [33] M. Gros, M. Petrovic, D. Barcelo, Development of a multi-residue analytical methodology based on liquid chromatography-tandem mass spectrometry (LC-MS/MS) for screening and trace level determination of pharmaceuticals in surface and wastewaters, *Talanta* **70** (2006) 678–690.
- [34] T.A. Ternes, R. Hirsch, J. Mueller, K. Haberer, Methods for the determination of neutral drugs as well as beta-blockers and b2-sympathomimetics in aqueous matrices using GC/MS and LC/MS/MS, *Fresen. J. Anal. Chem.* **362** (1998) 329–340.
- [35] W. Buchberger, Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment, *J. Chromatogr., A* **1218** (2011) 603–618.
- [36] I. Rodríguez, J.B. Quintana, J. Carpinteiro, A.M. Carro, R.A. Lorenzo, R. Cela, Determination of acidic drugs in sewage water by gas chromatography mass spectrometry as tert-butylidimethylsilyl derivatives, *J. Chromatogr., A* **985** (2003) 265–274.
- [37] M. Zapadlo, J. Krupčík, T. Kovalczuk, P. Májek, I. Špáňik, D.W. Armstrong, P. Sandra, Enhanced comprehensive two-dimensional gas chromatographic resolution of polychlorinated biphenyls on a non-polar polysiloxane and an ionic liquid column series, *J. Chromatogr., A* **1218** (2011) 746–751.
- [38] R. Loos, G. Locoro, S. Contini, Occurrence of polar organic contaminants in the dissolved water phase of the Danube River and its major tributaries using SPE-LC-MS2 analysis, *Water Res.* **44** (2010) 2325–2335.
- [39] G. Teijon, L. Candela, K. Tamoh, A. Molina-Díaz, A.R. Fernández-Alba, Occurrence of emerging contaminants, priority substances (2008/105/CE) and heavy metals in treated wastewater and groundwater at Depurbaix facility (Barcelona, Spain), *Sci. Total Environ.* **408** (2010) 3584–3595.
- [40] Z. Sun, W. Schussler, M. Sengl, R. Niessner, D. Knopp, Selective trace analysis of diclofenac in surface and wastewater samples using solid-phase extraction with a new molecularly imprinted polymer, *Anal. Chim. Acta* **620** (2008) 73–81.
- [41] M. Gros, T.M. Pizzolato, M. Petrovic, M. Jose Lopez de Alda, D. Barcelo, Trace level determination of beta-blockers in waste waters by highly selective molecularly imprinted polymers extraction followed by liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry, *J. Chromatogr., A* **1189** (2008) 374–384.
- [42] E. Beltran, E. Caro, R.M. Marce, P.A.G. Cormack, D.C. Sherrington, F. Borrell, Synthesis and application of a carbamazepine-imprinted polymer for solid-phase extraction from urine and wastewater, *Anal. Chim. Acta* **597** (2007) 6–11.

- [43] K. Demeestere, M. Petrovic, M. Gros, J. Dewulf, H. Van Langenhove, D. Barcelo, Trace analysis of antidepressants in environmental waters by molecularly imprinted polymer-based solid-phase extraction followed by ultra-performance liquid chromatography coupled to triple quadrupole mass spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.* **396** (2010) 825–837.
- [44] S.M.R. Wille, K.E. Maudens, C.H. Van Peteghem, W.E. Lambert, Development of a solid phase extraction for 13 “new” generation antidepressants and their active metabolites for gas chromatographic–mass spectrometric analysis, *J. Chromatogr., A* **1098** (2005) 19–29.
- [45] B. Srđenović, V. Đorđević-Milić, N. Grujić, R. Injac, Ž. Lepojević, Simultaneous HPLC determination of caffeine, theobromine, and theophylline in food, drinks, and herbal products, *J. Chromatogr. Sci.* **46** (2008) 144–149.
- [46] N. Milić, M. Milanović, N. Grujić Letić, M. Turk Sekulić, J. Radonić, I. Mihajlović, M. Vojinović Miloradov, Occurrence of antibiotics as emerging contaminant substances in aquatic environment, *Int. J. Environ. Health Res.* **23** (2013) 296–310.
- [47] A. Togola, H. Budzinski, Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples, *J. Chromatogr., A* **1177** (2008) 150–158.
- [48] J. Debska, A. Kot-Wasik, J. Namiesnik, Fate and analysis of pharmaceutical residues in the aquatic environment, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **34** (2004) 51–67.
- [49] A.C. Hogenboom, W.M.A. Niessen, D. Little, U.A.Th. Brinkman, Accurate mass determinations for the confirmation and identification of organic microcontaminants in surface water using on-line solid-phase extraction liquid chromatography electrospray orthogonal-acceleration time-of-flight mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **13** (1999) 125–133.
- [50] T. Storm, C. Hartig, T. Reemtsma, M. Jekel, Exact mass measurements on-line with high-performance liquid chromatography on a quadrupole mass spectrometer, *Anal. Chem.* **73** (2001) 589–595.
- [51] A. Marcia, F. Borrull, M. Calull, C. Aguilar, Determination of some acidic drugs in surface and sewage treatment plant waters by capillary electrophoresis-electrospray ionization-mass spectrometry, *Electrophoresis* **25** (2004) 3441–3449.
- [52] T.A. Ternes, Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples, *TrAC Trends Anal. Chem.* **20** (2001) 419–434.
- [53] J.B. Baugros, B. Giroud, G. Dessalces, M.F. Grenier-Loustalot, C. Cren-Olive, Multiresidue analytical methods for the ultra-trace quantification of 33 priority substances present in the list of REACH in real water samples, *Anal. Chim. Acta* **607** (2008) 191–203.
- [54] M.K. So, S. Taniyasu, N. Yamashita, J.P. Giesy, J. Zheng, Z. Fang, S.H. Im, P.K.S. Lam, Perfluorinated compounds in coastal waters of Hong Kong, South China, and Korea, *Environ. Sci. Technol.* **38** (2004) 4056–4063.
- [55] A. Kiss, E. Fries, Occurrence of Benzotriazoles in the Rivers Main, Hengstbach and Hegbach (Germany), *Environmental Science and Pollution Research, Special Series: Chemical and Biological Environmental Monitoring* **16** (2009) 702–710.
- [56] M. Kawaguchi, K. Inoue, M. Yoshimura, N. Sakuri, N. Okanouchi, R. Ito, Y. Yoshimura, H. Nakazawa, Trace analysis of phenolic xenoestrogens in water samples by stir bar sorptive extraction with in situ derivatization and thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry, *J. Chromatogr., A* **1041** (2004) 19–26.
- [57] M. Himmelsbach, W. Buchberger, C. Klampfl, Development of an analytical method for the determination of antidepressants in water samples by capillary electrophoresis with electrospray ionization mass spectrometric detection, *Electrophoresis* **27** (2006) 1220–1226.
- [58] M. Himmelsbach, W. Buchberger, Residue analysis of oxytetracycline in water and sediment samples by high-performance liquid chromatography and immunochemical techniques, *Microchim. Acta* **151** (2005) 67–72.
- [59] W. Ahrer, E. Scherwenk, W. Buchberger, Determination of drug residues in water by the combination of liquid chromatography or capillary electrophoresis with electrospray mass spectrometry, *J. Chromatogr., A* **910** (2001) 69–78.
- [60] I. Liska, F. Wagner, J. Slobodnik (Eds.), Joint Danube Survey 2, Final Scientific Report, ICPDR- International Commission for the Protection of the Danube River, Vienna, 2008, <http://www.icpdr.org/jds> (pristupljeno 20.06.2012).
- [61] Reduction of environmental risks, posed by Emerging Contaminants, through advanced treatment of municipal and industrial wastes, EMCO, Project no. CT 2004-509188, 2004–2007, <http://www.cid.csic.es/emco/home.htm> (pristupljeno 25.01.2012).
- [62] The NATO Science for Peace and Security Programme: Drinking Water Quality Risk Assessment and Prevention in Novi Sad municipality, Serbia, ESP.EAP.SFP 984087, <http://www.izs.uns.ac.rs/nato/> (pristupljeno 16.07.2012).
- [63] N. Grujić, N. Milić, M. Turk Sekulić, J. Radonić, M. Milanović, I. Mihajlović, M. Vojinović Miloradov, Quantification of emerging organic contaminants in the Danube River samples by HPLC, *Chemické Listy* **106** (2012) 264–266.
- [64] M.A. Dimkić, D. Đurić, M. Milovanović, M. Laušević, G. Jevtić, A. Petković, Natural attenuation of emerging pharmaceuticals by bank filtration in addressing regional groundwater management issues, *Water Research and Management* **1** (2011) 29–45.
- [65] V. Micić, T. Hofmann, Occurrence and behaviour of selected hydrophobic alkylphenolic compounds in the Danube River, *Environ. Pollut.* **157** (2009) 2759–2768.
- [66] M. Vojinović Miloradov, I. Špánik, J. Radonić, M. Turk Sekulić, D. Milovanović, M. Đogo, O. Vyviurska, The monitoring of emerging substances of municipal and industrial waste water from Novi Sad area discharged in to the Danube River, *Chemické Listy* **106** (2011) 244–245.
- [67] T. Reemtsma, S. Weiss, J. Mueller, M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, F. Ventura, T.P. Knepper, Polar pollutants entry into the water cycle by municipal waste-

- water: a European perspective, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 5451–5458.
- [68] W. Giger, C. Schaffner, H.-P.E. Kohler, Benzotriazole and tolyltriazole as aquatic contaminants. 1. Input and occurrence in rivers and lakes, *Environ. Sci. Technol.* **40** (2006) 7186–7192.
- [69] T. Reemtsma, Liquid chromatography-mass spectrometry and strategies for trace-level analysis of polar organic pollutants, *J. Chromatogr., A* **1000** (2003) 477–501.
- [70] N. Grujic, N. Milic, M. Turk Sekulic, M. Vojinovic Miloradov, M. Milanovic, J. Radonic, Determination of emerging substance as human waste indicator in the Danube River samples, 6<sup>th</sup> SETAC World Congress/SETAC Europe 22<sup>nd</sup> Annual Meeting, Berlin, Germany, 2012, Book of Abstracts, TU 096.
- [71] N. Grujic, M. Vojinovic Miloradov, N. Milic, M. Turk Sekulic, I. Mihajlovic, D. Adamovic, Determination of methylxanthines in the Danube River samples by high performance liquid chromatography, European Conference on Analytical Chemistry – EUROanalysis16, Belgrade, Serbia, 2011, Book of Abstracts, EN31.
- [72] M. Kübert, M. Finkel, Contaminant mass discharge estimation in groundwater based on multi-level point measurements: A numerical evaluation of expected errors, *J. Contam. Hydrol.* **84** (2006) 55–80.

## SUMMARY

### INDUSTRIAL EMERGING CHEMICALS IN THE ENVIRONMENT

Mirjana B. Vojinović Miloradov<sup>1</sup>, Maja M. Turk Sekulić<sup>1</sup>, Jelena R. Radonić<sup>1</sup>, Nataša B. Milić<sup>2</sup>, Nevena N. Grujić Letić<sup>2</sup>, Ivana J. Mihajlović<sup>1</sup>, Maja Lj. Milanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia

<sup>2</sup>University of Novi Sad, Faculty of Medicine, Hajduk Veljkova 3, 21000 Novi Sad, Serbia

(Professional paper)

Recently, considerable interest has grown concerning the presence of the emerging industrial chemicals, EmIC. They are contaminants that are dominantly released by industrial and anthropogenic activities, but enter environment. EmIC are widely used as industrial chemicals (new and recently recognized), global organic contaminants (flame retardant chemicals), pharmaceuticals (for both human and animal use), endocrine-modulating compounds, biological metabolites, personal care products, household chemicals, nanomaterials (energy storage products, lubricants), anticorrosive and agricultural chemicals and others that are applied to a variety of everyday items such as clothing, upholstery, electronics and automobile interiors. NORMAN (Network of reference laboratories for monitoring of emerging environmental pollutants) has established an open, dynamic list of emerging substances and pollutants. EmIC have been recently detected in the environment due to their long-term presence, pseudo-persistence and increased use. Improvements in sophisticated analytical methods and time integrative passive sampling have enabled the identification and quantification of EmIC, in very low concentrations (ppb, ppt and lower), which likely have been present in all environmental mediums for decades. Passive technology is an innovative technique for the time-integrated measurement of emerging contaminants in water, sediment, soil and air. Passive samplers are simple handling, cost-effective tool that could be used in environmental monitoring programs. These devices are now being considered as a part of an emerging strategy for monitoring various industrial chemicals and priority pollutants in the aquatic environment. EmIC are substances that are not included in the routine monitoring programmes and whose fate, behavior and (eco)toxicological effects are still not well understood. Emerging pollutants have no regulatory standards based on peer-reviewed science. EmIC might jeopardize aquatic environment. The first screening analyses of emerging industrial and priority organic contaminants in the Danube surface water, in the vicinity of Novi Sad, have been done and approximately more than 140 compounds have been registered. The new sampling campaign, screening and target analyses are in progress.

**Keywords:** Industrial emerging contaminants • Industrial wastewater • Danube • Novi Sad