

The International
Year of the
Periodic Table

2019
IYPT



56. savetovanje
Srpskog hemijskog društva

KNJIGA RADOVA

56th Meeting of
the Serbian Chemical Society

PROCEEDINGS

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019



Srpsko hemijsko društvo



**56. SAVETOVANJE
SRPSKOG HEMIJSKOG
DRUŠTVA**

**KNJIGA
RADOVA**

**56th MEETING OF
THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY
Proceedings**

Niš 7. i 8. juni 2019.
Niš, Serbia, June 7-8, 2019

54(082)(0.034.2)
577.1(082)(0.034.2)
66(082)(0.034.2)
66.017/.018(082)(0.034.2)
502/504(082)(0.034.2)

СРПСКО хемијско друштво. Саветовање (56 ; 2019 ; Ниш)

Knjiga radova [Elektronski izvor] = Proceedings / 56. savetovanje Srpskog hemijskog društva, Niš, 7. i 8. juni 2019. = 56th Meeting of the Serbian Chemical Society, Niš, Serbia, June 7-8, 2019 ; [urednici, editors Dušan Sladić, Niko Radulović, Aleksandar Dekanski]. - Beograd : Srpsko hemijsko društvo = Serbian Chemical Society, 2019 (Beograd : Razvojno-istraživački centar grafičkog inženjerstva TMF). - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) ; 12 cm

Sistemski zahtevi: Nisu navedeni. - Dostupno i na: www.shd.org.rs/56shd.pdf. - Nasl. sa naslovne strane dokumenta. - Tekst cir. i lat. - Tiraž 6. - Bibliografija uz svaki rad. - Abstracts ; Apstrakti. - Registar.

ISBN 978-86-7132-074-0

a) Хемија -- Зборници б) Биохемија -- Зборници в) Технологија -- Зборници г) Наука о материјалима -- Зборници д) Животна средина -- Зборници

COBISS.SR-ID 276611852

56. SAVETOVANJE SRPSKOG HEMIJSKOG DRUŠTVA

Niš, 7. i 8. juni 2019.

KNJIGA RADOVA

56th MEETING OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY

Niši Sad, Serbia, June 7-8, 2019

PROCEEDINGS

Izdaje / Published by

Srpsko hemijsko društvo / Serbian Chemical Society

Karnegijeva 4/III, 11000 Beograd, Srbija

tel./fax: +381 11 3370 467; www.shd.org.rs, E-mail: Office@shd.org.rs

Za izdavača / For Publisher

Vesna Mišković STANKOVIĆ, predsednik Društva

Urednici / Editors

Dušan SLADIĆ

Niko RADULOVIĆ

Aleksandar DEKANSKI

Dizajn korica, slog i kompjuterska obrada teksta

Cover Design, Page Making and Computer Layout

Aleksandar DEKANSKI

OnLine publikacija / OnLine publication

www.shd.org.rs/56shd.pdf

ISBN 978-86-7132-074-0

Naučni Odbor
Scientific Committee

Dušan Sladić, predsednik/chair

Vesna Mišković-Stanković

Niko Radulović

Gordana Stojanović

Snežana Tošić

Aleksandra Pavlović

Aleksandra Zarubica

Tatjana Anđelković

Miloš Đuran

Ljiljana Jovanović

Marija Sakač

Janoš Čanadi

Velimir Popsavin

Mirjana Popsavin

Katarina Anđelković

Dragica Trivić

Maja Gruden Pavlović

Tanja Ćirković Veličković

Maja Radetić



Organizacioni Odbor
Organising Committee

Niko Radulović, predsednik/chair

Aleksandar Dekanski

Danijela Kostić

Dragan Đorđević

Emilija Pecev Marinković

Marija Genčić

Ana Miltojević

Milan Stojković

Milan Nešić

Milica Nikolić

Marko Mladenović

Dragan Zlatković

Miljana Đorđević

Milena Živković

Sonja Filipović

Milica Stevanović

Jelena Aksi



Savetovanje podržalo / Supported by



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

*Ova knjiga sadrži **20 radova**
(obima od najmanje četiri stranice)
pojedinih saopštenja prezentovanih na
56. savetovanju Srpskog hemijskog društva.*

*This book contains **20 Proceedings**
of some of the contributions presented at
the 56th Meeting of the Serbian Chemical Society.*

Ispitivanje zagađenosti podzemnih voda organskim zagađujućim supstancama

Mila Ilić, Jelena Avdalović, Srđan Miletić, Tatjana Šolević-Knudsen, Jelena Milić,
Nikoleta Lugonja, Miroslav M. Vrvic*

Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju, Njegoševa 12, 11000 Beograd

**Brem group d.o.o., Ulica Oslobođenja 39b, 11090 Beograd - Kneževac*

Uvod

Podzemne vode čine 1 % ukupnih svetskih voda i javljaju se u svim delovima litosfere ali se obično zadržavaju na dubinama manjim od 750 metara. Podzemne vode pripadaju grupi osnovnih prirodnih resursa koji su neophodni za opstanak ekosistema. Koriste se za vodosnabdevanje stanovništva, industrije, navodnjavanje itd.¹

Kvalitet podzemnih voda, posmatrano sa aspekta sadržaja prirodnih organskih supstanci, je neujednačen, počev od vode visokog kvaliteta koje ne sadrže ili sadrže nisku količinu prirodnih organskih supstanci do voda koje se moraju podvrgavati složenim postupcima prerade, jer sadrže visoke količine prirodnih organskih supstanci. Zagađujuće supstance (polutanti), s druge strane, su bilo koje fizičke, hemijske, biološke ili radiološke supstance u vodi.²

Zagađenje podzemnih voda progresivno raste u skladu sa porastom populacije.³ Nafta i njeni derivati su izvor zagađenja podzemnih voda. Naftne mrlje ne propuštaju Sunčevo zračenje i usporavaju obnavljanje kiseonika u vodi. Kao rezultat toga prestaje razmnožavanje planktona, odrasle jedinke stradaju od zagađenja. Poslednjih decenija, upotreba podzemnih rezervoara za skladištenje goriva postao je trend. Podzemni rezervoari su napravljeni od nezaštićenog čelika. Korozijom može doći do curenja sadržaja, što može trajati i godinama. Problem je što je detekcija mesta izliva i održavanje mnogo teže ukoliko su u pitanju podzemni rezervoari.^{2,4}

Koliko će se dugo nafta i njeni derivati zadržati u vodi ili zemljištu zavisi od fizičkih osobina same nafte kao što su relativna gustina, uslovi frakcione destilacije, isparljivost (visoke koncentracije asfaltena, voskova smanjuju isparljivost), viskoznost itd. Glavne komponente nafte su ugljovodonici i različite organske i neorganske supstance. Velika koncentracija policikličnih aromatičnih ugljovodonika povećava toksičnost nafte. Godišnje se proizvede 3,91 milijardi tona sirove nafte (podatak iz 2010. godine), a procene su da od toga 0,1 % dospeva u životnu sredinu.⁵ Sudbina i transport zagađujućih supstanci zavisi od mnogih faktora, prvenstveno od osobina podzemnih voda i karakteristika geološkog medijuma u koji se zagađujuće supstance oslobađaju. Osobine podzemnih voda su: gustina, viskoznost i pritisak. Osobine zemljišta koje utiču na kretanje naftnih ugljovodonika su poroznost i permeabilnost. Ostale karakteristike od kojih zavisi transport supstanci kako kroz zemljište tako i kroz podzemne vode su: kapilarni pritisak, relativna permeabilnost, rastvorljivost, zatim, dubina podzemnih voda, zapremina zagađujućih supstanci, i smer toka podzemnih voda.⁶

Cilj ovog rada bio je ispitivanje i praćenje stepena zagađenja podzemnih voda, na termoenergetskom objektu na teritoriji Beograda, i efikasnost mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, koji je korišćen za uklanjanje zagađujućih supstanci.

Metode

Tokom redovne provere kvaliteta vode, na tremo energetskom objektu, ustanovljeno je da je povećana koncentracija organskih zagađujućih supstanci u podzemnim vodama koji se

nalaze u okolini reči bunara i obale reke Save. Mikrolokacije na kojima su uzorkovane podzemne vode, u kojima je ispitivan sadržaj zagađujućih supstanci, i koje su bile predmet istraživanja su: M1, M2, M3 i M4.

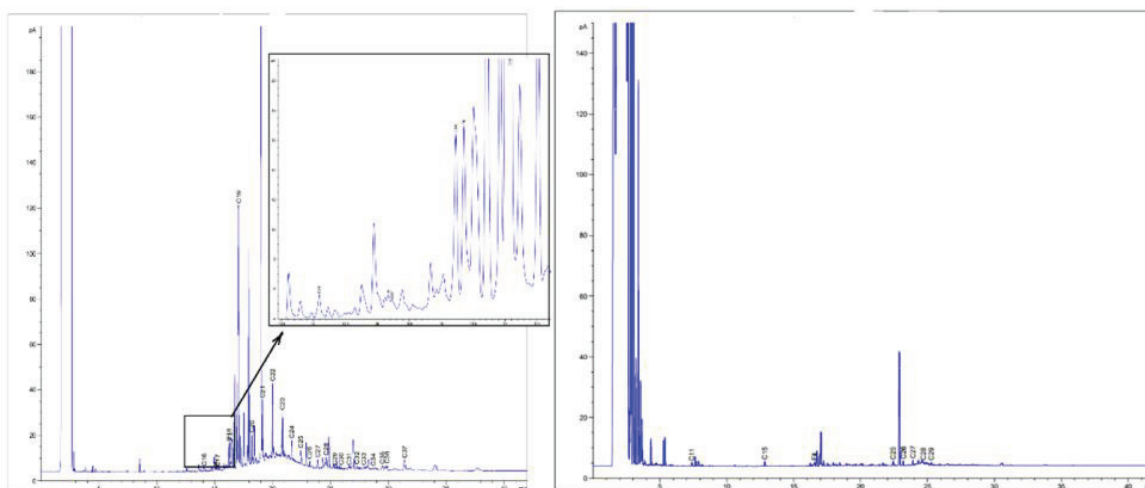
Procedura je rađena po modifikovanom ISO standardu: 9377-2:2000(E).⁷ Gasna hromatografija sa plamen jonizujućim detektorom je korišćena za kvalitativnu i kvantitativnu analizu uzoraka. Merena oblast je, za sve ugljovodonike, bila je u opsegu C₁₀-C₄₀ (od *n*-dekana do *n*-tetrakontana). Koncentracija minealnih ulja je kvantifikovana u odnosu na eksterni standard koji sadrži dva specifična mineralna ulja (dizel:mineralno ulje u masenom odnosu 1:1). Za analizu uzoraka korišćen je gasni hromatograf Agilent 7890A, sa plamen jonizujućim, FID detektorom i kapilarnom kolonom TG-5MT (30m×0,25 mm ID×0,25 μm df). Temperatura injektora 250 °C, a detektora 320 °C. Temperaturni program: Inicijalna temperatura zagrevanja: 40 °C tokom 1 min, zatim zagrevanje brzinom od 15 °C/min do 100 °C tokom 1 min, potom zagrevanje brzinom od 10 °C/min do 310°C tokom 15 min. Kao noseći gas korišćen je vodonik sa brzinom protoka od 30 mL/min.

Rezultati i diskusija

U ovom radu je prikazan stepen efikasnosti mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, koji je korišćen za uklanjanje zagađujućih supstanci iz podzemnih voda na reprezentativnim mikrolokacijama M1, M2, M3 i M4.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M1

U inicijalnom uzorku M1 koncentracija ukupnih ugljovodonika nafte je iznosila 0,2448 mg/L. Na hromatogramu se uočava distribucija parnih i neparnih homologa u opsegu C₁₅-C₃₇, a obilnost *n*-alkana u opsegu C₁₉-C₂₃ ukazuje na zagađenje skorijeg datuma. Nakon mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, potpuno su uklonjeni su svi homolozi do C₂₅, sa izuzetkom C₁₅ i izoprenoida fitana C₂₀, dok su homolozi C₂₆-C₂₉ koji potiču od mazuta, drastično smanjeni. Koncentracija ukupnih ugljovodonika nafte nakon tretmana iznosila je 0,01502 mg/L, čime je postignut stepen degradacije od 93,86 %. (Slika 1.)

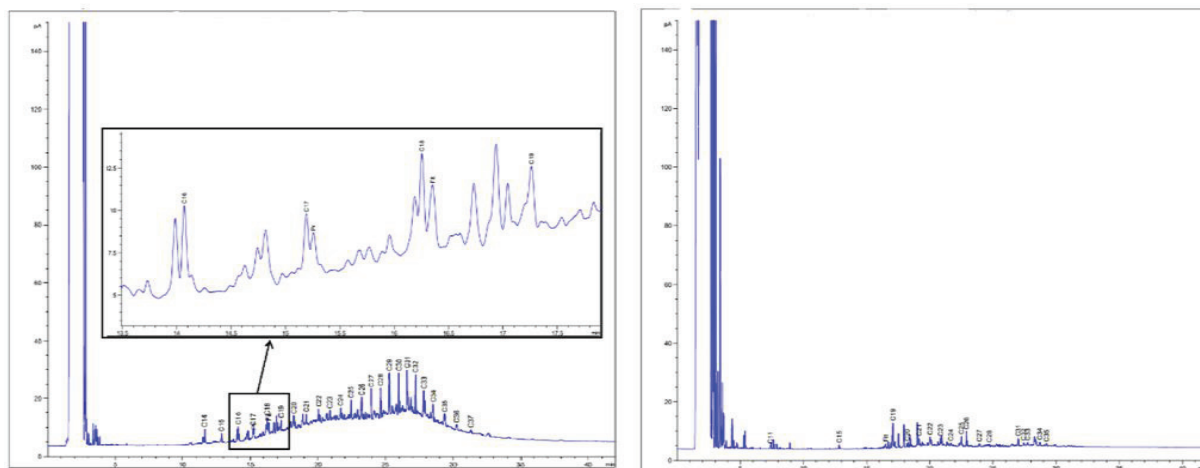


Slika 1.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M2

U uzorku M2 koncentracija ukupnih ugljovodonika iznosila je 0,3704 mg/L. Na hromatogramu se može uočiti da je distribucija parnih i neparnih homologa od C₁₄-C₃₇, te se

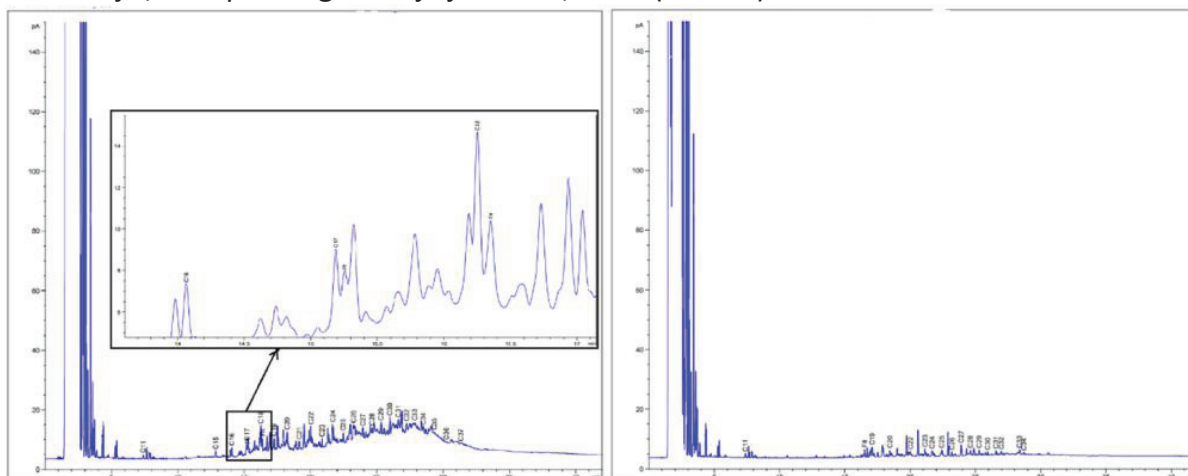
pretpostavlja da zagađenje potiče od dizela i mazuta. Izgled pikova *n*-alkanske frakcije, ukazuje na to da se zagađenje desilo odavno, jer su visine i intenziteti pikova manji. Shodno tome, zaključuje se da je prirodnom biodegradacijom došlo do delimične razgradnje. UCM (Unresolved complex mixtures) na hromatogramu ukazuje na povećani sadržaj ugljovodonika koji potiču iz mazuta, jer on sadrži kompleksnije smeše. Nakon tretmana, uklonjeni su svi homolozi do izoprenoida fitana C₂₀ sa izuzetkom C₁₅. Deo hromatograma od izoprenoida fitana C₂₀ do C₃₅ je i dalje uočljiv, ali u značajno nižoj koncentraciji. Nakon tretmana koncentracija ugljovodonika nafte iznosila je 0,03848 mg/L tj. došlo je do degradacije od 89,62 %. (Slika 2.)



Slika 2.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M3

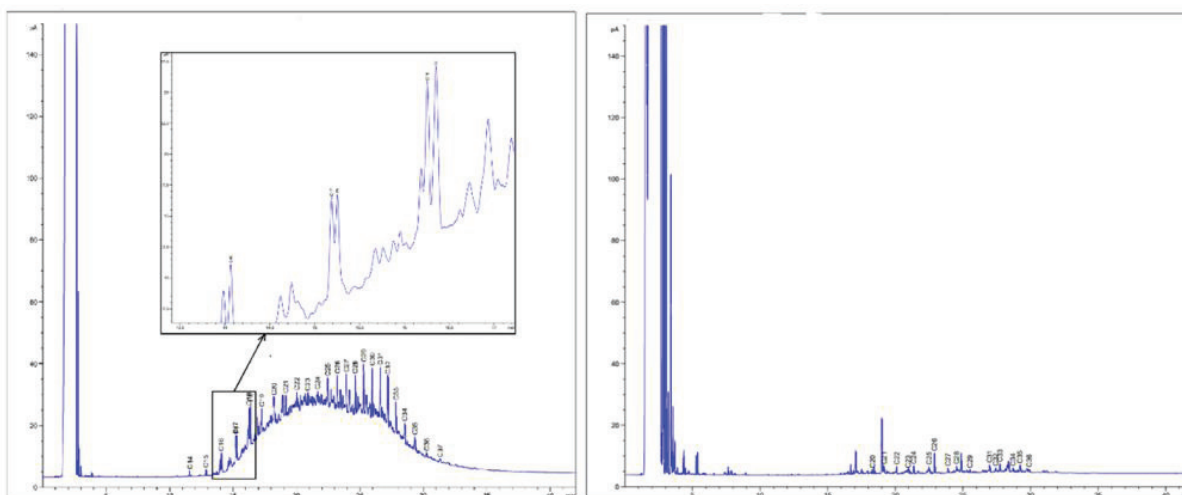
U slučaju analita uzorkovanog sa mikrolokacije M3 distribucija parnih i neparnih homologa je u opsegu od C₁₅ do C₃₇, a ukupna koncentracija iznosila je 0,2698 mg/L. Na osnovu izgleda hromatograma, pretpostavka je da je zagađujuća supstanca smeša dizela i mazuta. Visine pikova prikazanih homologa su manje u odnosu na ostale uzorke, shodno tome pretpostavlja se da je zagađenje starijeg datuma. Nakon tretmana koncentracija ukupnih ugljovodonika iznosila je 0,02599 mg/L. Tretmanom su uklonjeni svi homolozi do izoprenoida fitana C₂₀. Iako se homologa niz od pristana do C₃₄ i dalje detektuje, UCM je zanemarljiv, a stepen degradacije je bio 91,37 %. (Slika 3.)



Slika 3.

Koncentracija ugljovodonika na mikrolokaciji M4

U uzorku M4 je, na osnovu hromatografske analize, utvrđeno prisustvo parnih i neparnih homologa u opsegu C₁₄-C₃₇, zajedno se biomarkerima prikazanim na uvećanom delu hromatograma, opet, zaključak je da su izvori zagađenja naftnog porekla. UCM na hromatogramu zauzima značajnu površinu i indikator je kompleksne smeše ugljovodonika. Visina pika, proporcionalna koncentraciji ispitivane supstance, pokazuje da je zagađenje starijeg datuma. Nakon mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana, potpuno su uklonjeni su svi homolozi do C₂₀, čak i biomakeri pristan i fitan. Deo hromatograma, od C₁₂ do C₂₈, karakteričan za dizel gorivo, kao i deo u kome se detektuju homolozi koji su sastavni deo mazuta C₂₆-C₃₆, je drastično smanjen i vrlo slabo su uočljivi samo viši homolozi (C₂₀-C₂₄). Nakon tretmana ove mikrolokacije koncentracija ugljovodonika smanjena je sa 0,7782 mg/L na 0,02948 mg/mL tako da je stepen prečišćenja iznosio čak 96,22 %.^{8,9} (Slika 4.)



Slika 4.

U Tabeli 1. prikazana je razlika u koncentraciji ukupnih ugljovodonika nafte u uzorcima voda sa mikrolokacija M1, M2, M3 i M4 pre i posle tretmana, a procenat degradacije se kreće od 89-96 %.

Tabela 1. Koncentracija ugljovodonika pre i posle tretmana

| Mikrolokacije | Koncentracija, mg/L | | Degradacija, % |
|---------------|---------------------|----------------|----------------|
| | Pre tretmana | Posle tretmana | |
| M1 | 0,2448 | 0,01502 | 93,86 |
| M2 | 0,3704 | 0,03848 | 89,62 |
| M3 | 0,2698 | 0,02599 | 91,37 |
| M4 | 0,7782 | 0,02948 | 96,22 |

Zaključak

Primenom mikrobiološkog i fizičko-hemijskog tretmana ovi ugljovodonici su uklonjeni na svim mikrolokacijama sa procentom od 89-96 %, pa se samim tim osiguralo održivo korišćenje voda u okviru reni bunara.

Zahvalnica: Ovaj rad je finansiran u okviru projekta III43004 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja.

Investigation of groundwater polluted with organic pollutants

Groundwater is an important natural resource. The analysis of groundwater quality is necessary to maintain and preserve the entire ecosystem.

On a thermal energy facility, during regular water quality control, an increased concentration of organic pollutants has been observed. The aim was to analyze petroleum hydrocarbons and their derivatives, before and after cleaning treatments. The application of microbiological and physical-chemical treatments, organic pollutants were removed from all microlocations, more than 96 %.

Literatura

1. H. M. Raghunath, *Ground Water*, New Age International, New Delhi, 2007, p. 1-78
2. Y. Bachmat, *Encyclopedia of soils in the Environment*, Elsevier, Jerusalem, 2005, p.153-168
3. J. Z. Ma , X. S. Wang, W. M. Edmunds, "The characteristics of ground-water resources and their changes under the impacts of human activity", *Journal of Arid Enviroments*, **Vol. 61** (2004), 277
4. https://strathprints.strath.ac.uk/62344/1/Tomlinson_etal_JEM_2017_Understanding_complex_LNAPL_sites_ullustrated_handbook.pdf
5. J. J. Duffy, E. Peake, M. F. Mohtadi, "Oil spills on land as a potential Sources of Groundwater contamination", *Environment International*, **Vol. 3**, (1980), 107
6. M. Stuart, D. J. Lapworth, S.C. Mukhopadhyay, A. Mason, *Smart Sensors for Real-Time Water Quality Monitoring* , Springer-Verlag , Berlin, Heidelberg, 2013, p. 259-284
7. ISO 9377-2:2000(E): Water quality – Determination of hydrocarbon oil index - Part 2: Method using solvent extraction and gas chromatogrphy
8. Rašović, A., Jovančićević, B., Sladić, D., Kljajić, Z., Scheeder, G., Wehner, H. Application of biological markers for the identification of oil-type pollutants in recent sediments: Alluvial formation of the Danube river, Oil refinery Pančevo, *Hemijska industrija*, 2002, 56: 17-24.
9. Mila V. Ilić, Transformacije zagađivača naftnog tipa u procesu simulacije biodegradacije u laboratorijskim aerobnim uslovima, Univerzitet u Beogradu Hemijski fakultet, Beograd, 2011, str.1-95.