



12. MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE

„**DOCENT DR MILENA DALMACIJA**“

zajedno sa

2. PROLEĆNOM ŠKOLOM UNAPREĐENIH TRETMANA
OTPADNIH VODA - **SMARTWATERTWIN**

KNJIGA RADOVA

01-03.04.2025.
Novi Sad



Organizatori



Univerzitet u Novom Sadu

Prirodno-matematički fakultet

**Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu
životne sredine**



Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"



SmartWaterTwin HE Project



KNJIGA RADOVA

IZDAVAČ

GLAVNI UREDNIK

**12. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine
„Docent dr Milena Dalmacija“
Prirodno-matematički fakultet, UNS
dr Đurđa Kerkez, dr Dunja Rađenović,
dr Dragana Tomašević Pilipović**

CIP - Katalogizacija u publikaciji
Библиотека Матице српске, Нови Сад

502.17(082)

МЕМОРИЈАЛНИ научни skup из заштите животне средине "Доцент др Милена Далмација" (12 ; 2025 ; Нови Сад)

Knjiga radova [Elektronski izvor] / 12. memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija" zajedno sa 2. prolećnom školom unapređenih tretmana otpadnih voda - SmartWaterTwin, 01. - 03. 04. 2025, Novi Sad ; [glavni urednici Đurđa Kerkez, Dunja Rađenović, Dragana Tomašević Pilipović]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2025. - 1 elektronski optički disk (CD ROM) ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7031-712-3

1. Пролећна школа унапређених третмана отпадних вода - SmartWaterTwin (2 ; 2025 ; Нови Сад)
а) Животна средина - Заштита - Зборници

COBISS.SR-ID 167381001



Naučni odbor:

- dr Miladin Gligorić, redovni profesor u penziji, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
- dr Jasmina Agbaba, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Srđan Rončević, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragan Radnović, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dušan Mrđa, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Milena Bečelić-Tomin, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Miljana Prica, redovna profesorka, FTN, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Snežana Maletić, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dejan Krčmar, redovni profesor PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Aleksandra Tubić, redovna profesorka PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vladimir Beškoski, redovni profesor, Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu
- dr Nataša Đurišić Mladenović, vanredna profesorka, Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

Organizacioni odbor:

- dr Đurđa Kerkez, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragana Tomašević Pilipović, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Anita Leovac Mačerak, docentkinja, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vesna Pešić, docentkinja PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Nataša Slijepčević, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Nataša Duduković, asistentkinja sa doktoratom, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dunja Rađenović, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jasmina Nikić, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Tijana Marjanović, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- MSc Jovana Pešić, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Aleksandra Kulić Mandić, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- MSc Marija Maletin, istraživač saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- Nada Popsavin, stručna saradnica za odnose sa javnošću, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

TEČNO-TEČNA EKSTRAKCIJA PESTICIDA: ULOGA ZAPREMINE UZORKA I RASTVARAČA

Tijana Marjanović Srebro¹, Tajana Simetić¹, Jasmina Anojčić¹, Tamara Apostolović¹,
Nina Đukanović¹, Sanja Mutić¹, Jelena Beljin¹

¹Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, 21000, Srbija
e-mail: tijanam@dh.uns.ac.rs

Izvod

U ovom radu ispitan je uticaj zapremine uzorka i rastvarača na efikasnost tečno-tečne ekstrakcije atrazina i simazina iz vodene faze. Eksperimenti su izvedeni sa heksanom i metilen-hloridom kao rastvaračima, pri različitim zapreminskim odnosima. Rezultati su pokazali da veća zapremina rastvarača (npr. 20 ml heksana) uz veću zapreminu vode (200 ml) dovodi do visoke ekstrakcione efikasnosti, dok smanjenje pomenutih zapremina (50 ml vode/ 3 ml heksana) rezultira nižom efikasnošću zbog ograničenog kapaciteta ekstrakcije rastvaračem. Metilen-hlorid je pokazao veću efikasnost pri manjim zapreminama u poređenju sa heksanom, što se može pripisati njegovom većem polaritetu i boljoj rastvorljivosti organskih jedinjenja. Ovi rezultati pružaju važne smernice za optimizaciju ekstrakcionih postupaka, doprinoseći efikasnijoj pripremi uzoraka i mogu poslužiti kao osnova za dalja istraživanja u složenijim realnim matriksima. U narednoj fazi istraživanja biće sprovedena detaljna interna validacija metode kako bi se dodatno potvrdila njena pouzdanost i primenljivost u analitičkim postupcima.

Ključne reči: pesticidi, tečno-tečna ekstrakcija, gasna hromatografija

Uvod

Zagađenje voda pesticidima predstavlja jedan od ekoloških izazova savremenog doba, naročito u kontekstu intenzivne poljoprivredne proizvodnje. Iako pesticidi igraju značajnu ulogu u zaštiti biljaka i povećanju prinosa, njihovo dospevanje u površinske i podzemne vode putem ispiranja sa zemljišta može imati ozbiljne posledice po ekosisteme i ljudsko zdravlje. Čak i u veoma niskim koncentracijama, pesticidi mogu narušiti biološku ravnotežu i ugroziti biljni i životinjski svet [1].

Posebno su problematični triazinski herbicidi, u koje spadaju atrazin i simazin, koji su se zbog svoje hemijske postojanosti detektovali u nekim zemljama i u vodi za piće. Njihovo prisustvo u životnoj sredini izazvalo je pooštrevanje regulativa, pa je upotreba ovih herbicida u pojedinim evropskim zemljama potpuno zabranjena [2].

Praćenje i uklanjanje pesticida iz voda zahteva primenu visokoosetljivih analitičkih tehnika koje omogućavaju detekciju ovih mikropolutanata u tragovima. Metode poput tečne hromatografije visokih performansi (eng. High-performance liquid chromatography, HPLC) i gasne hromatografije (eng. Gas chromatography, GC) često se kombinuju sa tehnikama pripreme uzoraka kao što su tečno-tečna ekstrakcija (eng. Liquid-liquid extraction, LLE) i čvrsto-tečna ekstrakcija (eng. Solid-phase extraction, SPE). Pravilnim

izborom rastvarača i optimizacijom uslova ekstrakcije povećava se osetljivost i preciznost analize, što omogućava pouzdanu detekciju i kvantifikaciju pesticida čak i u složenim matriksima, poput otpadnih voda.

Ove analitičke tehnike, u kombinaciji sa naprednim pristupima u tretmanu voda, pružaju osnovu za razvoj efikasnih strategija zaštite vodnih resursa i očuvanja ekološke ravnoteže. Cilj ovog rada bio je optimizacija pripreme uzoraka primenom tečno-tečne ekstrakcije, radi što efikasnijeg ekstrahovanja atrazina i simazina iz vodenih uzoraka i postizanja maksimalne ekstrakcije efikasnosti. Istraživanje je bilo usmereno na ispitivanje uticaja zapreminskog odnosa između vode i rastvarača na efikasnost ekstrakcije ovih pesticida, kao i na izbor najpogodnijeg rastvarača u zavisnosti od njegovih fizičko-hemijskih osobina i sposobnosti rastvaranja analita. Pored toga, rad pruža smernice za dalja istraživanja i optimizaciju metoda za monitoring pesticida u složenim vodenim matriksima.

Eksperimentalni deo

Materijali

U eksperimentima su korišćeni standardi atrazina i simazina (Sigma Aldrich), organski rastvarači heksan i metilen-hlorid (J.T. Baker®), kao i anhidrovani natrijum-sulfat (Lach:ner). Svi eksperimenti su izvedeni u laboratorijski čistoj vodi, u duplikatu.

Metode

Procedura pripreme uzoraka za određivanje atrazina i simazina iz vode

Tečno-tečna ekstrakcija sprovedena je kako bi se izdvojili atrazin i simazin iz vodenih uzoraka. Izvedena je na tri načina, pri čemu su varirane zapremine uzorka i rastvarača, a i korišćeni su različiti organski rastvarači kako bi se optimizovala efikasnost ekstrakcije.

I način

U 200 ml vodenog uzorka dodati su atrazin i simazin početnih koncentracija od 100 µg/L. Ekstrakcija je sprovedena u dve serije sa po 10 ml heksana, uz mućkanje od 10 minuta nakon svake serije. Ekstrakti su sakupljeni u odgovarajuću čašu zapremine 100 ml, dodat je anhidrovani natrijum-sulfat radi uklanjanja vlage, a zatim su ekstrakti upareni u struji azota do suva. Rekonstitucija uzorka je izvršena sa 1 ml heksana.

II način

U 50 ml vodenog uzorka dodati su atrazin i simazin početnih koncentracija od 100 µg/L. Ekstrakcija je izvršena uz dodatak 3 ml heksana, a uzorci su mešani intenzivno 15 minuta kako bi se obezbedila potpuna ekstrakcija analita. Nakon odvajanja organskog sloja, ekstrakt je uparen u struji azota do suva, a zatim rekonstituisan sa 1 ml heksana.

III način

U 50 ml vodenog uzorka dodati su atrazin i simazin početnih koncentracija od 100 µg/L. Ekstrakcija je sprovedena uz dodatak 3 ml metilen-hlorida, uz intenzivno mućkanje tokom

15 minuta. Nakon odvajanja organskog sloja, ekstrakt je uparen u struji azota do suva, a zatim rekonstituisan pomoću 1 ml smeše metilen-hlorid/heksan (1:1).

Ove procedure omogućile su poređenje efikasnosti različitih rastvarača i zapreminskih odnosa, pružajući podatke neophodne za dalju optimizaciju ekstrakcije atrazina i simazina iz vodenih uzoraka, kao i za internu validaciju analitičke metode.

Analitička metoda

Koncentracija ispitivanih jedinjenja u uzorcima vode, analizirana nakon tečno-tečne ekstrakcije, određena je korišćenjem gasnog hromatografa sa masenim detektorom (eng. Gas chromatography/mass spectrometry, GC/MS; Agilent Technologies 7890A Gas Chromatograph/5975C Mass Spectrometer, Santa Clara, CA, USA). Parametri analize GC/MS metode prikazani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Parametri analize GC/MS metode

Injektovana zapremina	2 μ l
Model	Pulsed Splitless
Tip kolone	Kapilarna kolona DB-5MS; 30 m x 0.25 μ m x 0.25 μ m;
Temperatura inleta	250°C
Temperaturni program	50°C-1 min.; 15°C/min-300°C-2min.

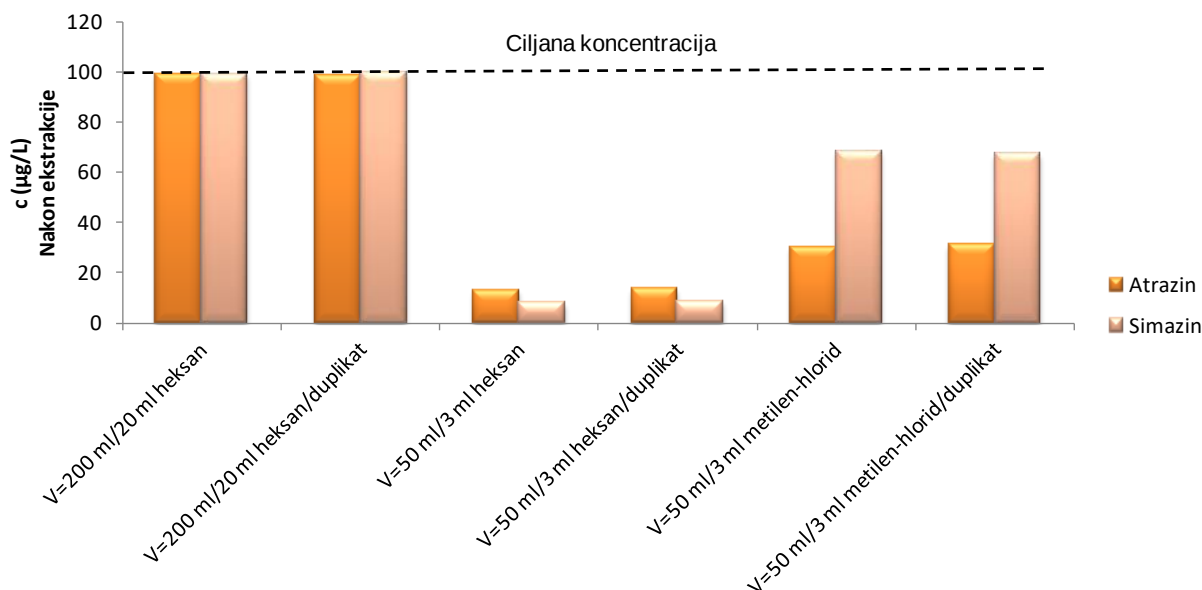
Snimanje je vršeno u SIM modu za kvantitaciju simazina i atrazina. Identifikacija pesticida vršena je pomoću target jona na tačnom retencionom vremenu (Tabela 2).

Tabela 2. Joni za kvantitaciju

Komponente	Jon za kvantitaciju (m/z)	Kvalitativni joni
Atrazin	200	215; 58
Simazin	201	186

Rezultati i diskusija

Atrazin i simazin su herbicidi iz grupe triazinskih jedinjenja koji se primenjuju u poljoprivredi za suzbijanje korova, ali zbog svoje postojanosti i mobilnosti u životnoj sredini često dospevaju u površinske i podzemne vode, predstavljajući rizik po ekosisteme i ljudsko zdravlje. Zbog toga je pouzdana ekstrakcija i kvantifikacija ovih jedinjenja od suštinskog značaja za procenu zagađenja i razvoj adekvatnih metoda za tretman vode. Na slici 1 prikazane su koncentracije atrazina i simazina (μ g/L) nakon tečno-tečne ekstrakcije pri različitim zapreminama vodenog uzorka i organskih rastvarača (heksana i metilen-hlorida), pri čemu je početna koncentracija pesticida u vodi iznosila 100 μ g/L. Nakon ekstrakcije, uzorci su analizirani primenom gasne hromatografije sa masenim detektorom.



Slika 1. Koncentracije atrazina i simazina ($\mu\text{g/L}$) nakon tečno-tečne ekstrakcije pri različitim zapreminama vodenog uzorka i organskih rastvarača (heksana i metilen-hlorida); početna koncentracija pesticida u vodi iznosila je $100 \mu\text{g/L}$

Rezultati pokazuju da pri većoj zapremini vode (200 ml) i većoj zapremini rastvarača (20 ml heksana) koncentracije atrazina i simazina nakon ekstrakcije ostaju blizu ciljne ($100 \mu\text{g/L}$), što ukazuje na visoku efikasnost ekstrakcije u ovim uslovima. Veća zapremina rastvarača omogućava bolju ekstrakciju pesticida u organsku fazu, dok veća zapremina vode ne narušava značajno proces zbog povoljnog zapreminskog odnosa. Duplikat ovog eksperimenta dao je gotovo identične vrednosti, potvrđujući dobru ponovljivost metode.

Smanjenjem zapremine vode na 50 ml i zapremine rastvarača na 3 ml heksana, rezidualne koncentracije oba pesticida u vodenoj fazi su povećane, što ukazuje na smanjenu ekstrakcionu efikasnost. Manji zapreminski odnos vode i rastvarača (16,7:1) ograničava kapacitet rastvarača za ekstrakciju pesticida u organsku fazu, jer manja količina rastvarača ne može efikasno prevesti sve molekule analita iz vodene faze. Iako su ispitivana jedinjenja umereno hidrofobna (Log Kow za atrazin $\approx 2,61$, a za simazin $\approx 2,18$ [3]), nedovoljna količina heksana smanjuje mogućnost potpunog prenosa analita iz vodene u organsku fazu, što rezultira nižom ukupnom efikasnošću ekstrakcije.

Upotrebom metilen-hlorida umesto heksana, pri istom zapreminskom odnosu (50 ml vode/3 ml rastvarača), primećeno je da su rezidualne koncentracije atrazina i simazina u vodenoj fazi nešto niže u poređenju sa heksanom, što ukazuje na bolju ekstrakcionu efikasnost. Metilen-hlorid, zbog svog većeg polariteta [3] i bolje sposobnosti da rastvara različite organske komponente, uspešnije prenosi pesticide u organsku fazu. Dodatna prednost je bila i brža separacija faza i manji gubici rastvarača zbog veće gustine i niske toplote isparavanja [3].

Dobijeni rezultati naglašavaju značaj optimizacije zapremine uzorka i rastvarača za postizanje maksimalne ekstrakcione efikasnosti. U slučaju atrazina i simazina, veći zapreminski odnos rastvarača i uzorka uz primenu niskopolarnog rastvarača poput heksana pokazao se kao najefikasniji pristup u ovom momentu.

Generalno, izbor rastvarača zavisi od specifičnih svojstava analita, kao i od kasnije analitičke tehnike (npr. GC-MS ili HPLC), što dodatno ističe važnost balansa između ekstrakcione moći i kompatibilnosti sa instrumentalnom analizom.

Ovi nalazi pružaju korisne smernice za optimizaciju metoda za monitoring pesticida u vodenim matriksima i mogu poslužiti kao osnova za dalja istraživanja koja bi uključivala složenije realne matrikse ili druge relevantne pesticide sa različitim fizičko-hemijskim osobinama.

Zaključak

Rezultati istraživanja pokazuju da zapreminski odnos vode i rastvarača ima važnu ulogu u efikasnosti tečno-tečne ekstrakcije atrazina i simazina. Veća zapremina rastvarača (20 ml heksana) uz veću zapreminu vode (200 ml) omogućila je visoku ekstrakcionu efikasnost, pri čemu koncentracije pesticida nakon ekstrakcije ostaju blizu ciljne vrednosti. Sa druge strane, smanjenje zapremine vode i rastvarača (50 ml vode i 3 ml heksana) dovelo je do smanjenja efikasnosti ekstrakcije, jer manja količina rastvarača ima ograničen kapacitet da efikasno ekstrahuje pesticide iz vodene faze. Upotrebom metilen-hlorida pri manjim zapreminama postigla se bolja ekstrakcija u odnosu na heksan, što se pripisuje njegovom višem polaritetu i boljoj sposobnosti rastvaranja organskih mikropolutanata.

Zaključno, dobijeni rezultati naglašavaju značaj odabira adekvatnog rastvarača i optimizacije zapreminskih odnosa za postizanje maksimalne ekstrakcione efikasnosti, što je ključno za razvoj pouzdanih metoda analize pesticida u vodenim matriksima.

U narednoj fazi istraživanja biće sprovedena interna validacija analitičke metode, koja će obuhvatiti ispitivanje linearnosti, limita detekcije, praktičnog limita kvantitacije, preciznosti metode i instrumenta, kao i određivanje sistematske greške i efikasnosti ekstrakcije, čime će se dodatno potvrditi njena pouzdanost i primenljivost u analitičkim postupcima.

Zahvalnica

Ovo istraživanje sprovedeno je uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, #10810, Sustainable solutions in environmental chemistry: exploring biochar potential-EnviroChar.

Literatura

- [1] da Silva Júnior, A.H., Silva de Oliveira, C.R., Lear, T.W., Mapossa, A.B., Fiates, J., de Souza, A.U., de Arruda Guelli Ulson de Souza, S.M., da Silva, A. (2024). Organochlorine pesticides remediation techniques: Technological perspective and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 5, 100098.
- [2] Gomes, F.B.R., Assunção, T.O.G., Dias, Á.C.L., Castro, S.R., Brandt, E.M.F. Pereira, R.O. (2023). Assessment of exposure to simazine through drinking waters in Brazil. *Environmental Advances*, 11, 100336.
- [3] National Center for Biotechnology Information, PubChem Compound Database; <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2519>, pristupljeno poslednji put 09.03.2025.