



REPUBLIC OF SRPSKA  
UNIVERSITY OF BANJA LUKA  
FACULTY OF TECHNOLOGY



XI CONFERENCE OF CHEMISTS,  
TECHNOLOGISTS AND  
ENVIRONMENTALISTS OF  
REPUBLIC OF SRPSKA

# PROCEEDINGS



TESLIĆ, HOTEL „KARDIAL“, 18 & 19 NOVEMBER 2016  
REPUBLIC OF SRPSKA, B&H

XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA

XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske



*University of Banja Luka*  
*Faculty of Technology*  
*Banja Luka*



**XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND  
ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA**

# **PROCEEDINGS**

TESLIĆ, HOTEL „KARDIAL“, 18 & 19 NOVEMBER 2016  
REPUBLIC OF SRPSKA, B&H

XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA

XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske

XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND  
ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA

PROCEEDINGS

*Publisher:*

*University of Banjaluka, Faculty of Technology*

*Editorial board:*

*Prof. dr Ljiljana Vukic, dean*

*Design and computer processing:*

*Msc Pero Sailovic*

*Branka Ruzicic, dipl. ing.*

*Circulation:*

*200 copies*

CIP - Каталогизacija u publikaciji  
Народна и универзитетска библиотека  
Републике Српске, Бања Лука

66(082)(0.034.2)  
661:663/664(082)(0.034.2)  
677(082)(0.034.2)  
655(082)(0.034.2)  
502(082)(0.034.2)

CONFERENCE of Chemists, Technologists and Environmentalists of  
Republic of Srpska (11 ; 2016 ; Teslić)

Proceedings [Електронски извор] / XI Conference of Chemists,  
Technologists and Environmentalists of Republic of Srpska, Teslić, 18 & 19  
November 2016 =XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike  
Srpske ; [Editorial board Ljiljana Vukic]. - Banja Luka : University of  
Banjaluka, Faculty of Technology = Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki  
fakultet, 2017. - 1 elektronski optički disk (CD-ROM) : tekst ; 12 cm

Sistemske zapise nisu navedeni. - Nasl. sa naslovnog ekrana. - Tiraž 200. -  
Bibliografija uz svaki rad. - Summaries.

ISBN 978-99938-54-67-8

COBISS.RS-ID 6330904

***Organizing Committee:***

Dr. Borislav Malinovic, president, M.Sc Pero Sailovic, general secretary, M.Sc Darko Bodroza, secretary, Dr. Bozana Odzakovic, M.Sc Sandra Stojkovic, M.Sc Miroslav Dragic, M.Sc DJordje Vojnovic, M.Sc Danica Savanovic, M.Sc Ljilja Sikman, M.Sc Dijana Drljaca, M.Sc Natasa Lakic, M.Sc Blanka Skipina, M.Sc Jelena Gajic, M.Sc Suzana Vujasinovic, M.Sc Ana Velemir, M.Sc Bosko Petkovic, Aleksandra Sinik, Tijana Malinovic, Marina Rakanovic, Boro Maric, Snezana Dragojevic, Nebojsa Gorgi, Ivana Milosevic, Nada Radusin, Sanja Novakovic, Students: Nemanja Todorovic, Milos Vidic, Dalibor Rodic, Goran Popovic.

***Scientific Committee:***

Dr. Ljiljana Vukic, president, University of Banja Luka, Dragoljub Mirjanic, Academician, Academy of Sciences and Arts of the Republic of Srpska, Slavko Mentus, Academician, University of Belgrade, Vlada Veljkovic, Academician, University of Nis, Dr. Todor Vasiljevic, Victoria University, Melbourne, Dr. Sanja Mahovic-Poljacak, University of Zagreb, Dr. Csaba Horvath, Obuda University, Budapest, Dr. Mihail Kochubovski, University of Skopje, Dr. Mira Vukcevic, University of Podgorica, Dr. Elisabeta Chirila, University of Constantza, Dr. Tatjana Rijavec, University of Ljubljana, Dr. Simona Jevsnik, University of Maribor, Dr. Jelka Gersak, University of Maribor, Dr. Radomir Malbasa, University of Novi Sad, Dr. DJordje Janackovic, University of Beograd, Dr. Dragana Zivkovic, University of Beograd, Dr. Ljubisa Nikolic, University of Nis, Dr. Sonja DJilas, University of Novi Sad, Dr. Bozo Dalmacija, University of Novi Sad, Dr. Petar Skundric, University of Belgrade, Dr. Mirjana Kostic, University of Belgrade, Dr. Dragoljub Novakovic, University of Novi Sad, Dr. Biljana Pajin, University of Novi Sad, Dr. Natalija Dzinic, University of Novi Sad, Dr. Snezana Urosevic, University of Beograd, Dr. Jovan Stepanovic, University of Nis, Dr. Vahida Selimbasic, University of Tuzla, Dr. Halid Makic, University of Bihac, Dr. Jasmina Ibrahimpasic, University of Bihac, Dr. Radoslav Grujic, University of East Sarajevo, Dr. Miladin Gligoric, University of East Sarajevo, Dr. Milovan Jotanovic, University of East Sarajevo, Dr. Miomir Pavlovic, University of East Sarajevo, Dr. Dragica Lazic, University of East Sarajevo, Dr. Asima Davidovic, University of Banja Luka, Dr. Milorad Maksimovic, University of Banja Luka, Dr. Dusanka Stojanovic, University of Banja Luka, Dr. Zoran Kukric, University of Banja Luka, Dr. Slavica Grujic, University of Banja Luka, Dr. Milos Sorak, University of Banja Luka, Dr. Slavica Sladojevic, University of Banja Luka, Dr. Ljiljana Topalic-Trivunovic, University of Banja Luka, Dr. Pero Dugic, University of Banja Luka, Dr. Snjezana Mandic, University of Banja Luka, Dr. Zora Levi, University of Banja Luka, Dr. Svjetlana Janjic, University of Banja Luka, Dr. Branka Rodic-Grabovac, University of Banja Luka, Dr. Dragana Grujic, University of Banja Luka, Dr. Rada Petrovic, University of Banja Luka, Dr. Tatjana Botic, University of Banja Luka, Dr. Goran Vucic, University of Banja Luka, Dr. Sasa Papuga, University of Banja Luka, Dr. Ladislav Vasilisin, University of Banja Luka, Dr. Aleksandar Savic, University



**XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA**

**XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske**

of Banja Luka, Dr. Borislav Malinovic, University of Banja Luka, Dr. Mladen Stancic, University of Banja Luka.

***Honorary Committee:***

Dr. Jasmin Komic, Minister of Science and Technology, Dr. Dane Malesevic, Minister of Education and Culture, M.Sc. Biljana Vojvodic, Assistant Minister for Technology, Dr. Milan Mataruga, Rector of University of Banja Luka, Branko Skundric, Academician, Dr. Nadezda Iliskovic, Dr. Nedeljko Cegar, Dr. Miroslav Grubacic, Dr. Mihajlo Ristic, Dr. Borislav Jaksic, Dr. Jasna Vindakijevic, Dr. Jovo Mandic, Dr. Milos Solaja, Dr. Jelena Penavin-Skundric, Dr. Radana Djudjic, Dr. Zora Popovic.

**The authors have full responsibility for the originality and content of their own papers**

XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA

XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske

XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF  
REPUBLIC OF SRPSKA UNDER AUSPICES OF

UNIVERSITY OF BANJA LUKA



MINISTRY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF THE REPUBLIC OF SRPSKA



## **S P O N S O R S**

SINEX LABORATORY

BENTOPRODUCT

ALPHACHROM

EAST CODE d.o.o.

INSTITUT ZA GRAĐEVINARSTVO "IG"

DESTILACIJA A.D.

LOTRIČ Metrology ltd

KLARWIN, NARAVOVARSTVENE REŠITVE, D.O.O.

KRAJINA KLAS D.OO.

PALMSENS BV

PRIJEDORČANKA

CITY OF BANJA LUKA

EXCLUSIVE LINGERIE d.o.o

MM INVEST – Banja Luka

ŽITOPRODUKT D.O.O.

TEHNOSINT Group

J.P. DEP-OT

ТЕХНОЛОШКИ ЕКО ЦЕНТАР Д.О.О.

W-STUDIO

COMPEX

## CONTENTS

<b>THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY .....</b>	<b>8</b>
ADSORPCIJA METILEN PLAVE BOJE IZ VODENE SREDINE NA MODIFIKOVANIM BENTONITIMA: IZOTERME I TERMODINAMIKA .....	9
R. Petrović, S. Dobrnjac, J. Penavin, Z. Levi, D. Bodroža, M. Petković, T. Stanković	
ANALIZA UKUPNOG SADRŽAJA ŽELJEZA U ČAJU ( <i>Camellia sinensis L.</i> ) .....	22
Šaćira Mandal	
ANALIZA FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA I SASTAVA MASNIH KISELINA U RICINUSOVOM ULJU ( <i>Ricini oleum</i> ) .....	31
Šaćira Mandal	
ANTIOKSIDATIVNA AKTIVNOST U VODENIM INFUZIJAMA RAZLIČITIH BILJNIH MJEŠAVINA .....	40
Amra Selimović, Amel Selimović, Halid Junuzović, Aida Salkić, Selma Sarajlić	
DEVELOPMENT OF A REFERENCE METHOD FOR THE ANALYSIS OF TOTAL SILICON CONTENT IN BIOGAS .....	49
Katarina Hafner, Rialda Kurtić	
DIFFERENT STATISTICAL APPROACHES USED IN PROCESSING INTERLABORATORY COMPARISONS DATA – Z SCORES, Z' SCORES AND DEGREES OF EQUIVALENCE .....	58
Aida Jotanović	
PSIHOAKTIVNI POTENCIJAL UZORAKA MARIHUANE U REPUBLICI SRPSKOJ .....	67
Mirjana Dragoljić, Branka Rodić-Grabovac, Ljubica Vasiljević, Vesna Matić, Ljiljana Simurdić	
UTICAJ KONCENTRACIJE RASTVORA CEFTRIAKSONA NA SORPCIJU NA OKSIDOVANO CELULOZNO VLAKNO .....	75
Pero Sailović, Branka Rodić Grabovac, Snežana Uletilović	
UTICAJ MODIFIKACIJE NA ADSORPCIONE OSOBINE MORDENITA .....	81
J. Penavin Skundric, Z. Levi, S. Sladojevic, R. Petrovic, D. Bodroza	
ISPITIVANJE FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA ZEOLITA TIPA HEU .....	88
S. Sladojević, D. Bodroža, J. Penavin-Škundrić, Z. Levi, D. Lazić, G. Ostojić	
ISPITIVANJE INTERAKCIJA CO(II) I MN(II) IONA SA ASKORBINSKOM KISELINOM PRIMJENOM FTIR SPEKTROSKOPIJE .....	94
Cipurković Amira, Horozić Emir, Marić Snježana, Šestan Indira, Crnkić Aida	
<b>CHEMICAL ENGINEERING .....</b>	<b>102</b>
ANALITIČKA GREŠKA KOD IZBORA REFERENTNOG STANJA U TERMODINAMICI IDEALNOG GASA .....	103
Mitar Perušić, Branko Pejović, Stefan Pavlović, Dragana Kešelj, Radislav Filipović	
CURRENT EFFICIENCY AND ENERGY CONSUMPTION DURING ELECTROCOAGULATION OF CYANIDE WASTEWATER .....	112
Borislav N. Malinovic, Miomir G. Pavlovic, Tijana Djuricic	
EFFECT OF AUSTENITIZATION AT 920 °C ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF MICROALLOYED STEEL .....	119
Mirko Gojić, Gorazd Kosec, Franc Vodopivec, Stjepan Kožuh, Jelena Vojvodić Tuma, Aleš Nagode, Borut Kosec	

ELECTROCONDUCTIVE COPPER POWDER FILLED PMMA COMPOSITES.....	125
M. G. Pavlović, M. M. Pavlović, M. Pantović, Z. Janković, R. Fuchs-Godec, B. Malinović	
KOMPARATIVNE VRIJEDNOSTI EKONOMSKIH PARAMETARA RAZLIČITIH ENERGENATA ZA PROIZVODNJU TOPLOTNE ENERGIJE U GRADSKIM TOPLANAMA..	130
Marko Knežević, Milorad Maksimović, Đorđe Vojinović	
KORIŠĆENJE BIODIZELA KAO GORIVA KOD MOTORA SA UNUTRAŠNJIM SAGOREVANJEM .....	138
Vladan Mičić, Milovan Jotanović, Tamara Erceg, Vesna Teofilović, Ivan Ristić, Nevena Vukić, Jaroslava Budinski-Simendić	
POVEĆANJE ENERGETSKE EFIKASNOSTI PRIMENOM TOPLOTNIH PUMPI.....	147
Jelena Pavličević, Bojana Ikonić, Zoltan Zavargo, Oskar Bera, Jaroslava Budinski-Simendić, Ljiljana Tanasić	
UTICAJ ULAZNIH PROCESNIH PARAMETARA NA IZVEDBU INDUSTRIJSKOG CIJEVNOG REAKTORA SA NEPOKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA .....	156
Ervin Karić, Ivan Petric	
TREATMENT OF LEACHATE BY ELECTROCOAGULATION USING IRON ELECTRODE.....	167
Borislav N. Malinovic, Tijana Djuricic, Drazenko Bjelic, Dragana Neskovic Markic, Nikola Djukic, Danijela Djukic	
UTICAJ NEKIH NEORGANSKIH DISPERZANATA NA FLOKULACIJU LIMONITNOG MULJA .....	176
Svjetlana Sredić, Ljiljana Tankosić, Milena Kostović	
ZAVISNOST POGONSKE SNAGE OD TIPA I BROJA OBRTAJA MJEŠAČA U LABORATORIJSKIM MJEŠALICAMA .....	186
Milena Kordić, Milorad Maksimović, Đorđe Vojinović	
<b>CHEMICAL TECHNOLOGY .....</b>	<b>194</b>
HIDROLITIČKA STABILNOST UREA-FORMALDEHIDNIH KOMPOZITA SA RAZLIČITIM TIPOVIMA PUNILA .....	195
Vojislav Jovanović, Branka Petković, Suzana Samaržija-Jovanović, Gordana Marković, Milena Marinović-Cincović, Jaroslava Budinski-Simendić	
KARAKTERIZACIJA GLINA SA POVRŠINSKOG KOPA RUDNIKA UGLJA IZ UGLJEVIKA .	204
Dragica Lazić, Dragana Kešelj, Mitar Perušić, Gordana Ostojić, Dijana Drljača	
ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA VISKOZNOSTI RASTVORA POLIMERA U BAZNIM ULJIMA.....	215
Aleksandra Šinik, Tatjana Botić, Jovan Todorović, Slavica Kozarac, Pero Dugić	
PRIMJENA HEMIJSKI AKTIVIRANOG DOMAĆEG BENTONITA ZA BIJELJENJE JESTIVIH BILJNIH ULJA.....	225
Zoran Petrović, Raja Maksimović, Sabina Begić, Nikola Knezić	
THE APPLICATION OF THE DENSE COMPOSITE POLYMER MEMBRANES FOR CARBON DIOXIDE CAPTURE.....	235
Dragutin Nedeljkovic, Lana Putic, Slavisa Putic, Aleksandar Grujić, Jasna Stajic-Trosic	
UTICAJ GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA ELASTOMERNIH NANOKOMPOZITA .....	244
Jaroslava Budinski-Simendić, Jelena Tanasić, Gordana Marković, Vojislav Jovanović, Milena Marinović-Cincović, Dejan Kojić, Vojislav Aleksić, Suzana Samaržija-Jovanović	

UTICAJ STRUKTURNOG HEMIJSKOG SASTAVA BAZNIH FLUIDA NA KONZISTENCIJU MAZIVIH MASTI UGUŠĆENIH LITIJUM HIDROKSISTEARATOM.....	254
--	-----

Marica Dugić, Branko Despotović, Pero Dugić

<b>BIOTECHNOLOGY .....</b>	<b>265</b>
----------------------------	------------

EFFICIENCY OF DIFFERENT METHODS ON DETECTION OF <i>Giardia duodenalis</i> .....	266
---	-----

Erjona Abazaj, Valbona Gjoni; Brunilda Hysaj, Ela Ali; Oltiana Petri; Aida Demo; Shpetim Qyra, Silva Bino

PREVALENCE OF <i>Enterobius vermicularis</i> AMONG PRESCHOOL CHILDREN WITH TWO METHODS .....	270
--	-----

Erjona Abazaj, Valbona Gjoni, Brunilda Hysaj, Ela Ali; Oltiana Petri; Aida Demo, Ridivana Mediu, Shpëtim Qyra, Silva Bino

UTICAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA OBRADJE SUPSTRATA NA PROIZVODNJU VINA OD RIŽE.....	274
--	-----

Aleksandar Savić, Nataša Božić, Dijana Maletić, Vera Simić, Ljubinka Momić

<b>FOOD TECHNOLOGY .....</b>	<b>284</b>
------------------------------	------------

DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY ANALYSIS OF FROZEN PORK MEAT .....	285
--	-----

Danica Savanović, Radoslav Grujić, Sladjana Rakita, Vesna Gojković, Dragan Vujadinović

EFFECT OF CARAWAY ESSENTIAL OIL ON PORK COOKED SAUSAGE QUALITY .....	295
--	-----

Branislav Šojić, Vladimir Tomović, Natalija Džinić, Jovo Savanović, Danica Savanović

SADRŽAJ HISTAMINA U KOMERCIJALNIM PREHRAMBENIM PROIZVODIMA NA TRŽIŠTU REPUBLIKE SRPSKE/BOSNE I HERCEGOVINE .....	300
--	-----

Vesna Gojković, Danica Savanović, Dragan Vujadinović, Milan Vukić, Radoslav Grujić

ORGANSKA POLJOPRIVREDNA PROIZVODNJA U REPUBLICI SRPSKOJ.....	308
--	-----

Obrenija Kalamanda, Ljiljana Stojanović-Bjelić, Rosa Bajčić

BRZO ODREĐIVANJE SADRŽAJA HISTAMINA U ALKOHOLNIM PIĆIMA .....	314
---	-----

Vesna Gojković, Milan Vukić, Dragan Vujadinović, Marko Ivanović, Radoslav Grujić

UTICAJ KOREKCIJE POJEDINIPIH PARAMETARA RAZBLAŽENOG MEDA NA PROIZVODNJU MEDOVINE.....	322
---	-----

Aleksandar Savić, Ana Velemir, Maja Stojković, Predrag Ilić

UTICAJ STRATEGIJSKOG MENADŽMENTA NA EFIKASNOST I EFEKTIVNOST PREDUZEĆA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI.....	331
---	-----

Dragana Popara, Miloš Sorak, Miroslav Dragić

ZADOVOLJENJE RDA VRIJEDNOSTI ZA MINERALNE MATERIJE PRI KONZUMIRANJU SVJEŽIH BOROVNICA ( <i>Vaccinium myrtillus L.</i> ).....	341
--	-----

Ladislav Vasilišin, Nataša Lakić-Karalić<sup>1</sup>, Goran Vučić, Zoran Kukrić

<b>QUALITY CONTROL AND FOOD SAFETY.....</b>	<b>348</b>
---	------------

ANTIFUNGALNA AKTIVNOST KOMERCIJALNIH FUNGICIDA U KOMBINACIJI SA METANOLNIM EKSTRAKTOM RIZOMA BILJKE <i>Reynoutria japonica</i> .....	349
--	-----

Ljiljana Topalić-Trivunović, Aleksandar Savić, Branka Rodić-Grabovac, Ranka Trivunović

ODREĐIVANJE SADRŽAJA AFLATOKSINA M1 U MLJEKU ELISA METODOM.....	360
---	-----

Kristina Simić, Biljana Lazić, Goran Vučić

ODREĐIVANJE KARBAMATA I ORGANOFOSFATA U MEDU METODOM UPLC MS MS.....	368
Kristina Batinić, Dražana Palinić, Goran Vučić	
HMF U MEDU NA TRŽIŠTU REPUBLIKE SRPSKE .....	374
Biljana Pećanac, Aleksandra Babić, Jelena Aničić, Drago N. Nedić	
ISPITIVANJE ANTIMIKROBNE AKTIVNOSTI ETERIČNIH ULJA <i>Rosmarinus Officinalis</i> I <i>Alium sativum</i> L.....	381
Kalaba Vesna, Dragana Kalaba, Milka Stijepić	
ISPITIVANJE KVALITETA NOVOG PREHRAMBENOG PROIZVODA - SLANIH ŠTAPIČA SA MAKOM.....	390
Ladislav Vasilišin, Nataša Lakić-Karalić, Slavica Grujić, Milica Čolović, Danica Savanović	
METODOLOGIJA ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETA NOVOG PROIZVODA PRIMJENOM DESKRIPTIVNIH I DISKRIMINATORNIH SENZORNIH TESTOVA.....	399
Slavica Grujić, Božana Odžaković, Slavica Marković	
MICROBIAL DIVERSITY IN CHILD-CARE CENTERS IN TIRANA DISTRICT ALBANIA	407
Oltiana Petri, Erjona Abazaj, Aida Demo, Tomi Petri, Brunilda Vila Ela Ali, Blegina Arapi, Valbona Gjoni, Valbona Bara, Arben Luzati	
PROMOCIJA SPECIFIČNOG NUTRITIVNOG KVALITETA HRANE I DEKLARISANJE NUTRITIVNIH IZJAVA.....	412
Božana Odžaković, Slavica Grujić, Nina Todorović	
RAZVOJ NOVOG PROIZVODA - VOĆNOG PRELIVA SA SOKOM NARANDŽE .....	428
Slavica Grujić, Božana Odžaković	
ZASTUPLJENOST MIKROORGANIZAMA NA POVRŠINI I U DUBINI LISTOVA ZELENE SALATE .....	437
Ljiljana Topalić-Trivunović, Aleksandar Savić, Jelena Kovačević	
ZDRAVSTVENO - SANITARNI NADZOR NAD VODOSNABDIJEVANJEM IZVORIŠTA ŽERAVICA GRADIŠKA.....	446
Ljiljana Stojanovic Bjelic, Rosa Bajčić, Dragana Nešković Markić, Obrenija Kalamanda	
ANALIZA MIKROBIOLOŠKE I HEMIJSKE KVALITETE SOKOVA PROIZVOĐAČA HEPOK D.D. U MALOPRODAJI GRADA MOSTARA .....	450
Hanadija Omanović, Alma Mičijević, Enisa Herić, Eniz Čolaković	
<b>TEXTILE ENGINEERING .....</b>	<b>456</b>
ANALIZA STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA DESNO-LEVIH GLATKIH PLETENINA .	457
Nenad Ćirković, Dušan Trajković, Jovan Stepanović, Milan Mizdraković	
INFORMACIONI SISTEMI U LANCIMA SNABDIJEVANJA TEKSTILNIH PREDUZEĆA ..	466
Miroslav Dragić, Milos Sorak	
MEĐUDEJSTVO GRADBENIH ELEMENATA KUDELJNE PREDE NA NJENA MEHANIČKA SVOJSTVA.....	475
Nina Đapić	
RESEARCH AND INNOVATION STAFF EXCHANGE (RISE) PROJECT: E-TEXWELD - WELDING OF E-TEXTILES FOR INTERACTIVE CLOTHING.....	483
Simona Jevšnik, Marjan Delić	

FOTODIELEKTRIČNE OSOBINE I PROVODNI TEMPERATURNI KOEFICIJENTI POLESTERSKOG VLAKNA .....	490
B. Škipina, D. Grujić, A.S. Luyt And D. Dudić	
UTICAJ RAZLIČITIH VRSTA PREDOBRADE NA MEHANIČKA I ANTIMIKROBNA SVOJSTVA PLETENINA.....	498
Dragana Grujić, Aleksandar Savić, Ljiljana Topalić-Trivunović, Maja Čiča, Ljubica Vasiljević, Mitja Kolar	
UPOTREBA DOMAĆE VUNE ZA UKLANJANJE OTPADNIH MOTORNIH ULJA IZ VODE.....	508
Svjetlana Janjić, Tatjana Botić, Tatjana Rijavec, Ivana Dojčinović, Vesna Ivanović	
<b>TEXTILE AND CLOTHING DESIGN.....</b>	<b>518</b>
SPACE IN FASHION DESIGN – CASE STUDY $f^2$ (FABIANI FASHION) .....	519
Tanja Devetak	
<b>GRAPHIC TECHNOLOGY AND DESIGN.....</b>	<b>528</b>
PROCENA RAZLIKE U OPSEGU BOJA U ZAVISNOSTI OD NAČINA MAPIRANJA U OFSET TEHNICI ŠTAMPE.....	529
Ivana Tomić, Sandra Dedijer, Magdolna Pál, Gojko Vladić, Živko Pavlović	
INFLUENCE OF THE PRINTING PLATE QUALITY ON IMAGE REPRODUCTION IN SCREEN PRINTING.....	539
Sanja Mahovic Poljacek, Tamara Tomasegovic, Gordan Vugrek	
MICROCAPSULES PROPERTIES AND THEIR APPLICATION USING DIFFERENT PRINTING TECHNIQUES.....	547
Rastko Milošević, Nemanja Kašiković, Živko Pavlović, Urška Stanković Elesini, Raša Urbas	
SPOSOBNOST ZADRŽAVANJA VODE ŠTAMPANIH PAMUČNIH PLETENINA.....	555
Mladen Stančić, Dragana Grujić, Branka Ružičić	
UPOTREBA SAVREMENIH MULTIMEDIJALNIH ALATA ZA OBRAZOVANJE U OBLASTI HEMIJE .....	562
Gojko Vladić, Neda Milić, Nemanja Kašiković, Magdolna Pal, Sandra Dedijer	
<b>ENVIRONMENTAL ENGINEERING.....</b>	<b>568</b>
AMMONIUM REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTEWATER WITH NITRIFICATION AND DENITRIFICATION .....	569
Toromanović Merima, Ibrahimpašić Jasmina	
ANALIZA PERCEPCIJE NEPRIJATNIH MIRISA SA BANJALUČKE DEPONIJE.....	575
Željka Šobot Pešić, Hristina Stevanović Čarapina, Dragana Nešković Markić, Ljiljana Stojanović Bjelić, Draženko Bjelić, Predrag Ilić	
CONCENTRATIONS OF TOXIC AND ESSENTIAL HEAVY METALS IN DRINKING WATER IN THE AREA OF EIGHT MUNICIPALITIES OF THE UNA-SANA CANTON .....	582
Ekrem Pehlić, Aida Šapčanin, Huska Jukić, Aida Džaferović, Samira Dedić, Nevzeta Ljubijankić, Merima Toromanović, Kemal Salkić	



DETERMINATION OF TOTAL CHLORINE IN WATER BODIES BY FIBER OPTIC SENSOR.....	588
Obrovski Boris, Bajić Jovan, Mihajlović Ivana, Vojinović Miloradov Mirjana, Batinić Branislav, Živanov Miloš	
EMISIJE GASOVA STAKLENE BAŠTE IZ AKTIVNOSTI UPRAVLJANJA OTPADOM I POLJOPRIVREDE REPUBLIKE SRPSKE .....	593
Saša Papuga, Stana Kopranović, Ines Čizmić	
EVIDENCING THE CHANGE OF CRITICAL PARAMETERS OF DIESEL WITH BIODIESEL INCREASE .....	604
Armela Mazrreku	
EXPOSURE TO FORMALDEHYDE IN ANATOMY LABORATORY .....	611
Dragan Adamovic, Mirjana Vojinovic- Miloradov, Savka Adamovic, Jelena Radonic, Maja Turk- Sekulic, Boris Obrovski	
INVENTAR EMISIJA GASOVA STAKLENE BAŠTE IZ ENERGETIKE I INDUSTRIJE REPUBLIKE SRPSKE.....	617
Saša Papuga, Ranka Radić, Igor Musić	
ISOLATION OF ANTIINFLAMMATORY DRUG- NAPROXEN FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED CARBON .....	625
Mladenka Novaković, Ivana Mihajlović, Maja Đogo, Mirjana Vojinović Miloradov	
MEASUREMENT AND ANALYSIS OF NATURAL UV LIGHT.....	631
Vesna Petrović, Borislav Simendić	
METODE EKSTRAKCIJE UKUPNIH NAFTNIH UGLJOVODONIKA IZ ZEMLJIŠTA.....	638
Duška Jokić, Tatjana Cvijanović, Pero Dugić, Tatjana Botić	
PROCIJENJENE KOLIČINE NEEKOLOŠKIH FREONA INTALISANE U RASHLADNIM I KLIMA UREĐAJIMA U BOSNI I HERCEGOVINI.....	646
Gordana Tica, Azra Rogović-Grubić, Petar Gvero, Milovan Kotur	
UTICAJ PROCJEDNIH VODA SA DEPONIJE BRIJESNICA NA KVALITET VODOPRIJEMNIKA MAJEVIČKI KANAL.....	655
Nebojša Knežević, Ljiljana Vukić, Danijela Knežević	
UTICAJ REGIONALNE DEPONIJE „RAMIĆI“ KOD BANJA LUKE NA KVALITET VAZDUHA.....	665
Obrenija Kalamanda, Ljiljana Stojanović	
SOME DATA ABOUT PLANT BUGS (MIRIDAE, HEMIPTERA) FROM THE HABITATS OF KAVAJA REGION.....	673
Eltjon Halimi, Anila Paparisto	
TERRESTRIAL MACROINVERTEBRATES OF SEED BUGS ( <i>LYGAEIDAE HEMIPTERA</i> ) IN ECOSYSTEMS OF TIRANA REGION, FROM CENTRAL ALBANIA.....	678
Eltjon Halimi, Anila Paparisto	
<b>OTHERS .....</b>	<b>682</b>
IMPACT OF SMOKING PRIOR TO AND DURING PREGNANCY ON THE DEVELOPMENT OF THE PRETERM BIRTH .....	683
Sonela Xinxo, Genti Kavaja	

IMPACT OF CLIMATE CONDITIONS ON THE PATIENTS WITH RHEUMATIC PATHOLOGY .....	687
Genti Kavaja, Sonela Xinxo	
INTERNET STVARI I BEŽIČNE SENZORSKE TEHNOLOGIJE U TEHNOLOŠKIM SISTEMIMA- MOGUĆNOSTI I IZAZOVI .....	692
Ljilja Šikman, Dušanka Stojanović	
DOES THE STRESSFUL EVENT DURING PREGNANCY INCREASE THE LIKELIHOOD OF PRETERM BIRTH .....	702
Sonela Xinxo , Genti Kavaja	
DESCRIPTIVE DATA ABOUT THE PALYNOMORPHS SPREADING OF <i>SOLANUM</i> TYPE, IN ELBASANI REGION – ALBANIA.....	706
Admir Janče, Gëzim Kapidani, Anila Janče	
THE PALYNOLOGICAL COMPARISON BETWEEN <i>ARBUTUS</i> AND <i>ERICA</i> TYPES, IN ELBASANI TOWN-ALBANIA.....	710
Admir Janče, Gëzim Kapidani, Anila Janče	

## **THEORETICAL AND APPLIED CHEMISTRY**

## ADSORPCIJA METILEN PLAVE BOJE IZ VODENE SREDINE NA MODIFIKOVANIM BENTONITIMA: IZOTERME I TERMODINAMIKA

Naučni rad

R. Petrović<sup>1</sup>, S. Dobrnjac<sup>2</sup>, J. Penavin<sup>1</sup>, Z. Levi<sup>1</sup>, D. Bodroža<sup>1</sup>, M. Petković<sup>3</sup>, T. Stanković<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, RS, BiH

<sup>2</sup>“Projekat“, Banja Luka, RS, BiH

<sup>3</sup>Rafinerija ulja Modriča a.d., RS, BiH

<sup>4</sup>Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Sarajevu, BiH

Ispitivana je adsorpcija metilen plave (MP) boje iz vodene sredine na bentonitu i na seriji modifikovanih bentonita (Amcol i Tonsil modifikacije) u temperaturnom intervalu od 278 K do 303 K.

Ravnotežne izoterme koje su primijenjene na sistem vodeni rastvor MP/adsorbens su: Frojndlih-ova, Langmir-ova i Temkin-ova izoterma. Izračunati termodinamički podaci dali su uvid u tip adsorpcije i spontanost samog procesa u zavisnosti od temperature eksperimenta.

Najvažnije teksturalne karakteristike bentonita određene su adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota. Određena je: specifična površina ( $SP_{BET}$ ), ukupna zapremina pora ( $V_p$ ), najzastupljenija vrijednost prečnika pora ( $D_{max}$ ) i srednja vrijednost prečnika pora ( $D_{med}$ ).

Ključne riječi: adsorpcija, metilen plavo, Frojndlih-ova izoterma, Langmir-ova izoterma, Temkin-ova izoterma.

### UVOD

Među brojnim zagađivačima životne sredine, jednu od glavnih grupa predstavljaju boje. Mnoge industrije kao što su: petrohemijska, tekstilna, farmaceutska, grafička, kao i industrija kože, hrane i pića, plastike koriste boje kako bi obojili svoje proizvode i troše znatne količine vode. Otpadne vode iz ovih industrija ispuštaju se uglavnom u površinske vodene resurse. Prisustvo boje u otpadnim vodama, čak i u malim količinama je uočljivo i toksično, voda ometa prodor sunčeve svjetlosti u vodu, usporava fotosintezu, inhibira rast mikroorganizama, štetno je za vodeni svijet, za ljude i može izazvati ozbiljna razaranja ekosistema na zemlji (1-4). Boje su organska jedinjenja otporna na svjetlost, oksidujuće agense i biorazgradnju, osim toga boje pokazuju prilično visoku rastvorljivost u vodenoj sredini tako da se teško uklanjaju iz otpadnih voda (5,6). Konvencionalne metode za tretiranje otpadnih voda koje sadrže boje su: elektrohemijski tretman (7), koagulacija-flokulacija (8), hemijska oksidacija (9), biološki tretman, membranski procesi i adsorpcija (10,11). Ni jedna od navedenih metoda se ne može uporediti sa metodom adsorpcije u pogledu efikasnosti, eksploatacionih troškova, fleksibilnosti procesa i jednostavnosti postupka.

Katjonske boje se široko koriste za bojenje papira, drveta, pamuka, svile i vune. Ove u vodi rastvorljive boje u rastvoru disosuju na anjon i obojeni katjon. One imaju amino grupe ili alkilamino grupe i stoga imaju ukupno pozitivno naelektrisanje (12).

Jedna od najviše korištenih katjonskih boja je metilen plavo (u daljem tekstu MP). U vodenom rastvoru MP disocira na MP-katjon i hlorid jon. Metilen plavo se široko koristi za štampanje pamuka, za bojenje kože, papira, svile, vune a ima i brojnu biološku upotrebu. Premda je slabo toksična ona može izazvati različite štetne efekte. Kod ljudi, inhalacija MP može dovesti do kratkog

perioda brzog ili otežanog disanja, može izazvati mučninu, povraćanje, glavobolju, dijareju i gastritis.

Za uklanjanje boje iz otpadnih voda, većina adsorpcionih metoda kao adsorbens koristi aktivni ugalj zbog njegovih izvanrednih adsorpcionih karakteristika i visokog adsorpcionog kapaciteta za organske molekule (13-15). Međutim visoka cijena aktivnog uglja i problem njegove regeneracije, dovelo je do povećanog interesovanja za primjenu jeftinih adsorbenasa, za koje ne treba regeneracija.

Posljednjih nekoliko decenija pažnju istraživača privukle su razne vrste glina, budući da imaju nisku cijenu, rasprostranjene su u prirodi, imaju relativno visoku vrijednost specifične površine i pokazuju hemijsku i mehaničku stabilnost. Pored toga, gline pokazuju dobre rezultate kao adsorbensi za uklanjanje različitih metala (16), surfaktanata (17) i baznih i kiselih boja (18,19).

U radu je ispitana adsorpcija MP iz vode na bentonitu, kao jeftinom sorbentu. Pod istim uslovima paralelno su ispitani komercijalni sorbenti-aktivne gline (Tonsil i Amcol modifikacije) radi poređenja rezultata. Eksperimentalno dobijeni podaci su fitovani prema sledećim linearizovanim teorijskim modelima izoterma: Frojndlih-ovom, Langmir-ovom i Temkin-ovom, a određeni su i adsorpcioni termodinamički parametri.

## MATERIJALI I METODE

### Adsorbensi

Bentonitna glina korištena u ovom radu je iz okoline Šipova, Republika Srpska. Radi bolje komparativne analize sorpcionih performansi ispitivane gline (bentonita), pod istim uslovima su ispitana i dva različita tipa komercijalnih aktivnih glina: Tonsil<sup>®</sup> standard 316 FF (SÜD-Chemie, Creating performance technology, Germany) i Amcol (AMCOL International, USA). Hemijski sastav i karakteristike komercijalnih glina dobijeni su od proizvođača, dok je hemijski sastav bentonita određen primjenom različitih metoda ispitivanja: gravimetrijskih, volumetrijskih i spektrofotometrijskih metoda. Hemijski sastav ispitivanih sorbenata prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav ispitivanih sorbenata

Sorbent	Hemijski sastav (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	GŽ
Bentonit	52,88	23,72	6,80	1,80	-	0,02	-	0,83	12,62
Tonsil <sup>®</sup> standard 316 FF	60	15,20	4,10	1,70	2,70	0,60	1,80	-	7,20
Amcol	70,80	10,60	3,40	3,40	2,60	0,40	1,90	0,40	9,20

\*GŽ – gubitak žarenjem

Bentonit pripada glinama i zavisno od nalazišta sastavljen je pretežno od minerala montmorilonita sa primjesama: ilita (liskun), kaolinita, hidrobiolita, kvarca, kalcita, gipsa, feldspata i drugo. Rendgeno-strukturnom analizom, snimanjem difraktograma praha na instrumentu PHILIPS PW-1710 korištenjem CuK $\alpha$  zračenja (napon 40 kV, jačina struje 50 mA, ugaoni raspon 5-60°) određen je fazni sastav bentonita. Korištenjem standardnih kartica identifikovane su prisutne faze i utvrđeno je da je najzastupljeniji mineral montmorilonit i smjesa ilit-montmorilonit, a od pratećih minerala ima najviše kvarca i kalcijum silikata.

Komercijalna aktivna glina Tonsil<sup>®</sup> standard 316 FF je dobijena kiselom aktivacijom kalcijum bentonita (tehnička dokumentacija od proizvođača).

Za određivanje specifične površine (SP) bentonita korištena je BET-metoda. Ovaj metod zasniva se na korištenju adsorpciono-desorpcionih izoterma azota na  $-196^{\circ}\text{C}$ . U radu je korišten MICROMERITICS ASAP-2000. Na osnovu adsorpciono-desorpcionih izoterma određena je: specifična površina bentonita ( $\text{SP}_{\text{BET}}$ ), ukupna zapremina pora  $V_p$ , najzastupljenija vrijednost prečnika pora ( $D_{\text{max}}$ ) i srednja vrijednost prečnika pora ( $D_{\text{med}}$ ) i data u tabeli 2. Teksturalne osobine komercijalnih glina dobijene su od proizvođača, i to samo podaci za  $\text{SP}_{\text{BET}}$  (tabela 2).

Tabela 2. Teksturalne osobine ispitivanih sorbenata

Sorbent	$\text{SP}_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$C_{\text{BET}}$	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\mu p}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{max}}$ (nm)	$D_{\text{med}}$ (nm)
Bentonit	77,60	639,58	0,0701	0,0105	3,6	5,7
Tonsil	150,00	-	-	-	-	-
Amcol	300,00	-	-	-	-	-

### Adsorbat

Za adsorbat odabrana je katjonska boja metilen plavo (MP). U vodi lako disosuje na MP-katjon i  $\text{Cl}^-$  jon i rastvara se dajući tamnoplavu boju rastvora. Katjonska boja MP korištena u radu je proizvod firme Merck KGaA, Darmstadt, Germany. Karakteristike boje date su u tabeli 3 (20).

Tabela 3. Karakteristike metilen plavog (MP)

Generički naziv	Methylene Blue
Hemijski naziv (IUPAC)	3,7-bis (Dimetilamino)-fenotiazin-5-ium-hlorid
Kolor index (CI)	52015
$\Lambda_{\text{max}}$	668
Molekulska formula	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{SCl}$
Molna masa, $\text{g mol}^{-1}$	320
Zapremina molekula, $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	241,9
Prečnik molekule, nm	0,8
Dužina molekule, nm	1,69
Visina molekule, nm	0,74
Debljina molekule, nm	0,38

### Adsorpcioni eksperimenti

Eksperimenti adsorpcije su vršeni pod istim uslovima za sve ispitivane adsorbense. Zapremina rastvora boje je bila  $50,0 \text{ cm}^3$ , masa adsorbensa  $0,50 \text{ g}$ , a vrijeme kontakta rastvor adsorbata/adsorbens 3 časa. Temperatura na kojoj je vršena adsorpcija je bila: za bentonit  $20^{\circ}$  i  $30^{\circ}\text{C}$ , za komercijalnu aktivnu glinu Tonsil<sup>®</sup> standard 316 FF (u daljem tekstu Tonsil)  $10^{\circ}$  i  $20^{\circ}\text{C}$  i za komercijalnu aktivnu glinu Amcol  $5^{\circ}$  i  $20^{\circ}\text{C}$ . Eksperimenti su sprovedeni u termostatu Put 2000.

Za ispitivanje adsorpcije MP korišteni su rastvori onih koncentracija koje bi se mogle očekivati u otpadnoj industrijskoj vodi ( $1\text{--}10 \text{ mg/dm}^3$ ). Rastvori su pripremljeni razblaživanjem osnovnog rastvora MP koncentracije  $100 \text{ mg/dm}^3$ .

Početne i rezidualne koncentracije MP određene su na VIS spektrofotometru JENWAY 6300 na  $\lambda = 663 \text{ nm}$ .

Adsorbovana količina MP,  $q_e$  ( $\text{mg/dm}^3$ ), izračunata je prema jednačini:

$$q_e = \frac{(c_0 - c_e) \cdot V}{m}$$

gdje je:  $c_0$  početna koncentracija MP ( $\text{mg/dm}^3$ );  $c_e$  rezidualna koncentracija MP ( $\text{mg/dm}^3$ );  $V$  zapremina rastvora ( $\text{dm}^3$ );  $m$  masa adsorbensa (g). Dobijeni rezultati su grafički obrađeni i upoređeni sa tri teorijska modela adsorpcije.

#### Adsorpcione izoterme

Adsorpcione izoterme opisuju različite fenomene interakcije između adsorbata i adsorbensa koji postoje na granici faza i daju korelaciju između kapaciteta adsorbensa i rezidualne koncentracije adsorbata. Za opisivanje procesa adsorpcije na granici faza čvrsto/tečno veoma često se koriste: Freundlich-ova, Langmuir-ova i Temkin-ova adsorpciona izoterma.

Freundlich-ova adsorpciona izoterma je empirijskog karaktera i opisuje adsorpciju na energetski heterogenoj površini na kojoj su adsorbovani molekuli u interakciji (21). Ovaj model dobro opisuje višeslojnu adsorpciju. Freundlich-ovu adsorpcionu izotermu je data sledećom jednačinom:

$$q_e = K_F C_e^n$$

gdje je:  $c_e$  ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg/dm}^3$ );  $q_e$  je adsorpcioni kapacitet za adsorbens u ravnoteži ( $\text{mg/g}$ );  $K_F$  i  $n$  su konstante Freundlich-ove adsorpcione izoterme. Vrijednost konstante  $K_F$  ( $\text{mg g}^{-1})(\text{dm}^3 \text{mg}^{-1})^{1/n}$  povezana je sa adsorpcionim kapacitetom adsorbensa (indikator kapaciteta) dok vrijednost eksponenta  $n$  ukazuje koliko je adsorpcija favorizovana (indikator intenziteta adsorpcije). Adsorpcija je favorizovana kada je  $0 < 1/n < 1$  (22). Isto tako, kad je vrijednost parametra  $n$  u području 2-10 adsorpcija je favorizovana; 1-2 umjereno otežana i kada je  $n < 1$  ima se loša adsorpcija (23,24,25). Između Freundlich-ovog parametra  $n$  i toplote adsorpcije postoji sledeća korelacija:

$$n = - \frac{\Delta_{ads} H_m}{RT}$$

Logaritamski oblik Freundlich-ove adsorpcione izoterme je:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e$$

U koordinatnom sistemu  $\ln q_e - \ln c_e$  nagib dobijene prave jednak je  $1/n$  a presjek prave sa ordinatnom osom daje vrijednost  $\ln K_F$ .

Langmuir-ova adsorpciona izoterma opisuje adsorpciju na homogenoj površini adsorbensa koja sadrži ograničen broj identičnih adsorpcionih mjesta i odsustvo interakcije između adsorbovanih molekula. Na svako adsorpciono mjesto može da se adsorbuje samo jedna molekula a maksimalna adsorpcija je stvaranje monosloja na površini adsorbensa. Langmuir-ov adsorpcioni model predstavljen je jednačinom:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

gdje je:  $c_e$  ravnotežna koncentracija adsorbata u rastvoru ( $\text{mg/dm}^3$ );  $q_m$  ( $\text{mg/g}$ ) teorijski monoslojni adsorpcioni kapacitet (maksimalni adsorpcioni kapacitet);  $K_L$  ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ) Langmuir-ova konstanta povezana sa energijom adsorpcije. Linearan oblik Langmuir-ove adsorpcione izoterme predstavljen je jednačinom:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{1}{q_m} c_e$$

U koordinatnom sistemu  $c_e/q_e - c_e$  dobije se prava čiji je nagib jednak  $1/q_m$  a presjek prave sa ordinatnom osom daje vrijednost  $1/K_L q_m$ .

Temkin-ov adsorpcion model izoterme pretpostavlja da adsorpciona energija linearno opada sa stepenom pokrivenosti površine usled adsorbens-adsorbat interakcija. Ne lineran oblik Temkin-ovog modela adsorpcije dat je jednačinom:

$$q_e = B_T \ln(A_T \cdot C_e)$$

gdje je:  $B_T$  konstanta Temkin-ove adsorpcione izoterme i povezana je sa toplotom adsorpcije:

$$B_T = \frac{RT}{b_T}$$

a  $A_T$  ( $\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$ ) je konstanta Temkin-ove izoterme ( $\text{dm}^3/\text{mg}$ ) i odgovara maksimalnoj vezivnoj energiji. Nakon linearizacije Temkin-ova adsorpciona izoterma dobija sledeći oblik:

$$q_e = B_T \ln A_T + B_T \ln C_e$$

U dijagramu  $q_e$  prema  $\ln C_e$  dobije se pravac, čiji je nagib jednak  $B_T$  a presjek prave sa ordinatnom osom daje vrijednost  $B_T \ln A_T$ .

## DISKUSIJA REZULTATA

Adsorpcione ravnotežne studije se sprovode da bi se utvrdila korelacija između kapaciteta adsorbensa i rezidualne koncentracije adsorbata u rastvoru. Adsorpcione izoterme predstavljaju funkcionalnu zavisnost ravnotežnog kapaciteta adsorbensa,  $q_e$ , od ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru,  $C_e$ . Osim toga, adsorpcione izoterme opisuju interakcije adsorbata sa adsorbensom i neophodne su za ocjenu i optimizaciju upotrebe adsorbensa kao i za projekciju adsorpcionog sistema.

Ravnotežni adsorpcioni podaci dobijeni adsorpcijom MP iz vodenog rastvora na bentonitu i na komercijalnim aktivnim glinama Tonsil i Amcol u temperaturnom intervalu od 278 K do 303 K analizirani su upotrebom tri ravnotežna modela izotermi: Freundlich-ovom, Langmuir-ovom i Temkin-ovom. Sl. 1,2 i 3 prikazuju linearizovanu: Freundlich-ovu, Langmuir-ovu i Temkin-ovu adsorpcionu izotermu za adsorpciju MP na bentonitu i na komercijalnim aktivnim glinama Tonsil i Amcol na temperaturi 293 K a tabela 4 daje pregled parametara ravnotežnih modela adsorpcije.

Freundlich-ov model adsorpcije

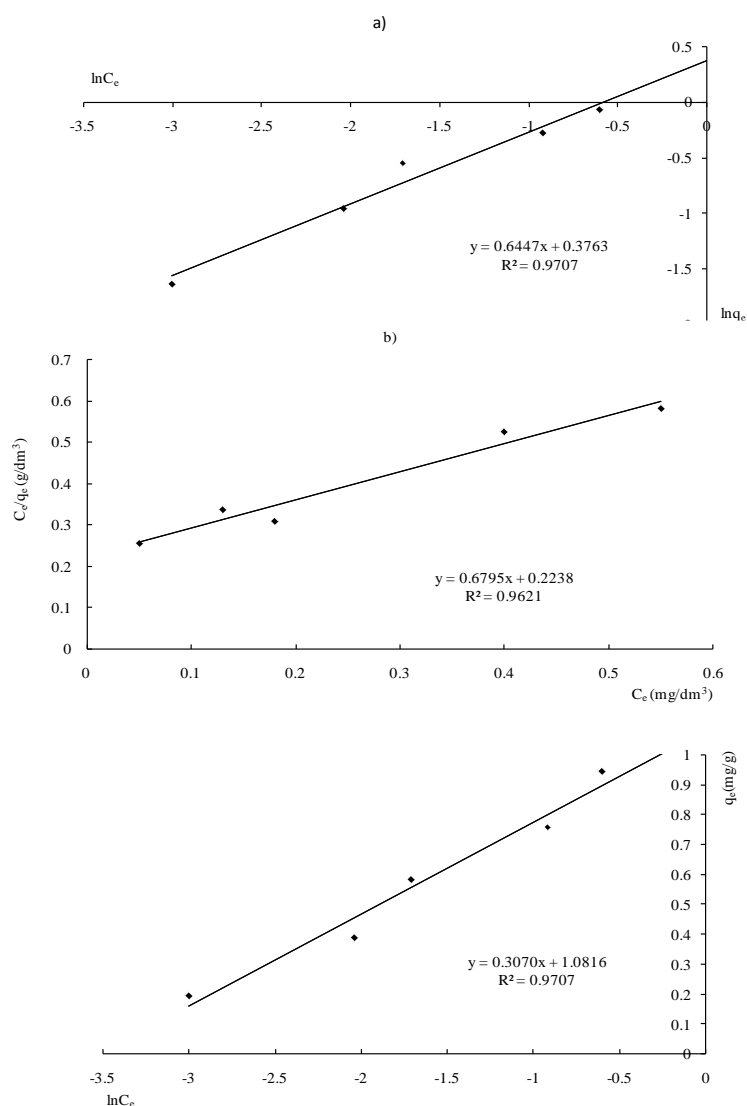
Poznato je, da Freundlich-ov model adsorpcije opisuje adsorpciju na heterogenoj površini na kojoj su molekuli u interakciji. Freundlich-ov model pretpostavlja da pri niskim početnim koncentracijama adsorbata u rastvoru ne postoji linearna zavisnost između adsorbovane količine adsorbata i ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru, dok pri visokim početnim koncentracijama adsorbata u rastvoru, adsorbovana količina adsorbata ne teži graničnoj vrijednosti, tj. adsorpcija nije ograničena na formiranje monosloja (26).

Vrijednosti Freundlich-ovih parametara  $K_F$  i  $n$ , za sve adsorbense na posmatranim temperaturama date su u tabeli 4.

Parametar  $K_F$  je povezan sa ravnotežnim adsorpcionim kapacitetom adsorbensa, i ukoliko mu je veća vrijednost veći je i ravnotežni adsorpcioni kapacitet adsorbensa. Bentonit pokazuje najveće vrijednosti adsorpcionog kapaciteta (najveće vrijednosti parametra  $K_F$ ; 1,4569 i 1,5067  $(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ ), veće nego za komercijalne adsorbense Tonsil (0,3086 i 0,5559  $(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ ), i Amcol (0,8627 i 8,4816  $(\text{mg/g})(\text{dm}^3/\text{mg})^{1/n}$ ). Relativno niske vrijednosti



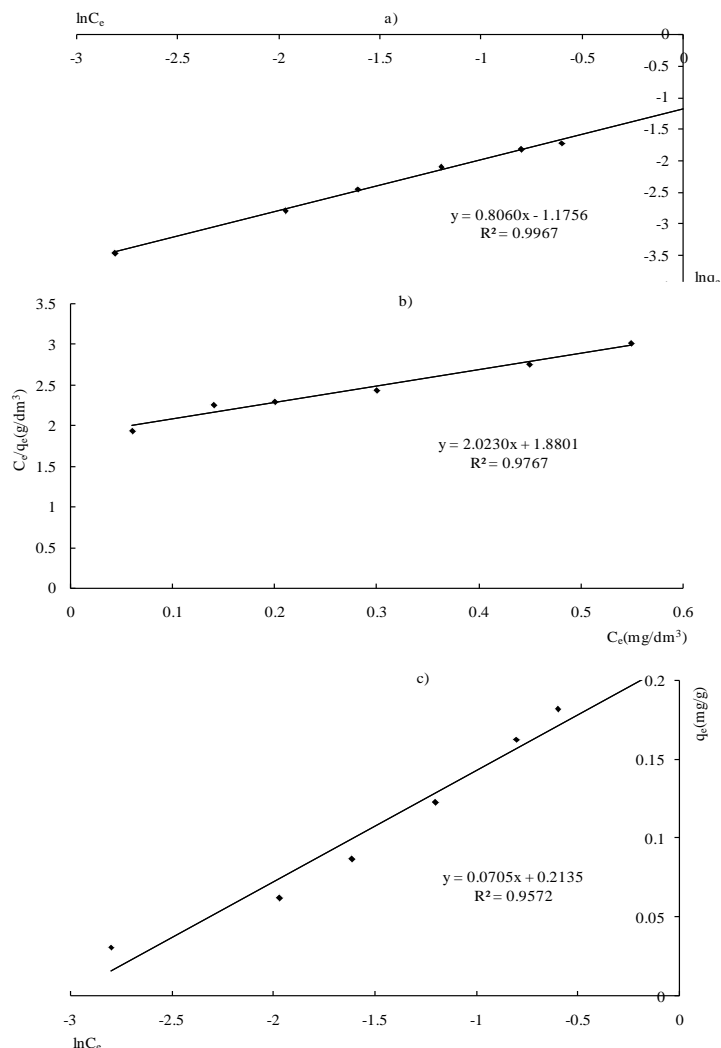
ravnotežnih adsorpcionih kapaciteta ispitivanih sorbenata mogle bi se objasniti istovremenom adsorpcijom MP-katjona i molekula vode, koja je karakteristična za bentonitne gline. Poznato je, da izomorfna supstitucija (silicijumovih jona u tetraedarskim slojevima jonima trovalentnog aluminijuma) ima za posljedicu pojavu permanentnog negativnog naelektrisanje na česticama montmorilonita, zbog čega ove čestice ne samo da privlače molekule vode na svoju negativnu površinu već ih i vezuju u međuslojeve pri čemu se javlja bubrenje. Ova osobina-bubrenje je najvažnija osobina za praktičnu upotrebu bentonita. Visoka vrijednost parametra  $K_F$  dobijena za Amcol na 278 K, komentariše se kasnije. Tonsil je pokazao najniži afinitet prema MP (najniža vrijednost  $K_F$ ), što se može objasniti procesom modifikacije ovog materijala. Prema informacijama dobijenim od proizvođača, adsorbent Tonsil je dobijena kiselom modifikacijom kalcijum bentonita, te je njegova površina protonovana i stoga pozitivno naelektrisana. Kako je MP katjonska boja, to je u vodenim rastvorima prisutno elektrostatsko odbijanje između MP katjona i površine ovog sorbenta.



Sl.1. Ravnotežni adsorpcioni modeli: a) Freundlich; b) Langmuir; c) Temkin za adsorpciju MP na bentonitu na 293 K

Freundlich-ov parametar  $n$  povezan je sa intenzitetom adsorpcije i heterogenošću površine. Smatra se da je adsorpcija favorizovana kada je  $0 < 1/n < 1$ , (22). Na osnovu vrijednosti parametra

Freundlich-ovog modela  $1/n$  ( $0 < 1/n < 1$ ) utvrđeno je da Freundlich-ova izoterma odgovarajuća za analizu eksperimentalnih podataka za bentonit i Tonsil, dok se za Amcol imaju nešto veće vrijednosti  $1/n$ . Vrijednost  $1/n > 1$  ukazuje na kooperativnu adsorpciju (27).



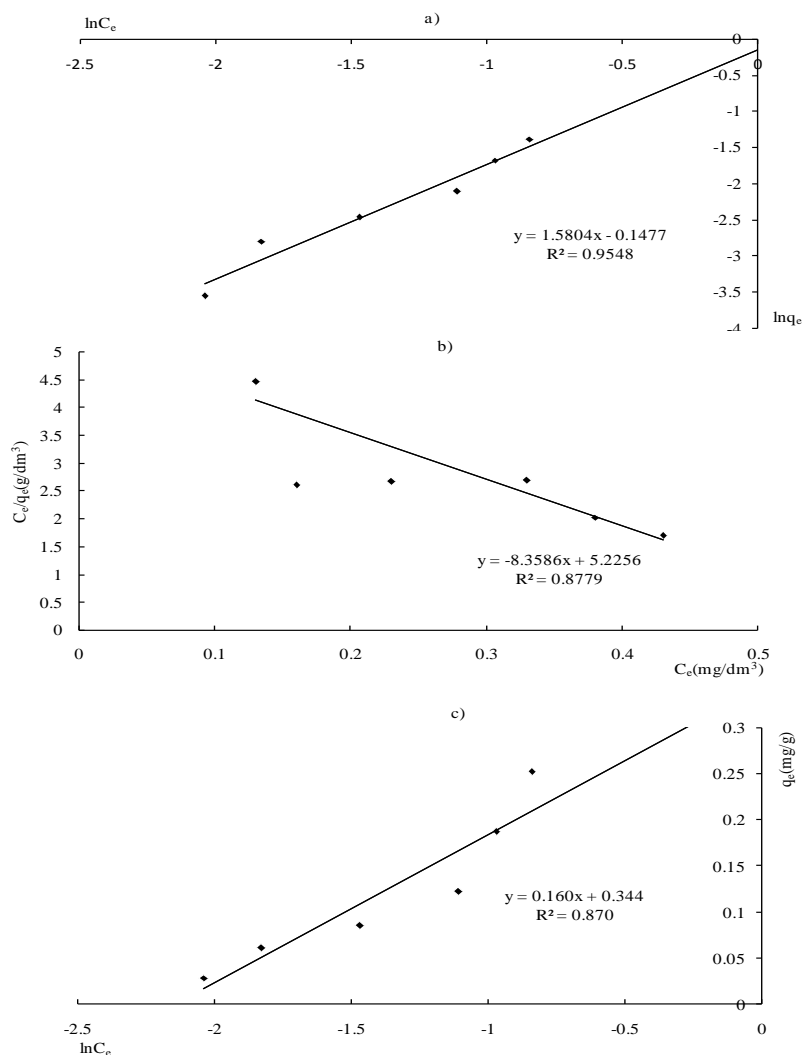
Sl.2. Ravnotežni adsorpcioni modeli: a) Freundlich; b) Langmuir; c) Temkin za adsorpciju MP na komercijalnoj aktivnoj glini Tonsil na 293 K

Visoke vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ , tabela 4) ukazuju da adsorpcione izoterme po Freundlich-ovom modelu pokazuju mnogo bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima u odnosu na Langmuir-ov i Temkin-ov modela za sve adsorbense na posmatranim temperaturama.

#### Langmuir-ov model adsorpcije

Langmuir-ov model adsorpcije pretpostavlja da se pri niskim vrijednostima koncentracije adsorbata ima linearna zavisnost između adsorbovane količine adsorbata i ravnotežne koncentracije adsorbata u rastvoru. Pri visokim vrijednostima koncentracije adsorbata, adsorbovana količina adsorbata teži graničnoj vrijednosti,  $q_m$ , kada je na površini dsorbensa formiran monomolekulski sloj adsorbata, tako da količina adsorbovanog adsorbata više ne zavisi od koncentracije adsorbata u rastvoru.

## XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske



Sl.3. Ravnotežni adsorpcioni modeli: a) Freundlich; b) Langmuir; c) Temkin za adsorpciju MP na komercijalnoj aktivnoj glini Amcol na 293 K

Vrijednosti Langmuir-ovih parametara  $q_m$  i  $K_L$  za sve adsorbense na posmatranim temperaturama date su u tabeli 4.

U skladu sa pretpostavkama Langmuir-ovog modela adsorpcije,  $q_m$ , je mjera sorpcionog kapaciteta monomolekulskog sloja. Pri adsorpciji MP komercijalne gline Tonsil i Amcol su pokazali manje vrijednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta,  $q_m$  (0,4943 i 0,5986 mg/g; -2,2119 i 0,5274 mg/g; respektivno) u odnosu na bentonit (1,4717 i 3,4554 mg/g). Ovi rezultati su u saglasnosti sa rezultatima analize Freundlich-ovih izoterma, gdje je utvrđeno da bentonit ima veće vrijednosti adsorpcionog kapaciteta nego komercijalni adsorbensi Tonsil i Amcol. Negativna vrijednost maksimalnog adsorpcionog kapaciteta,  $q_m$ , za Amcol na 293 K, mogla bi objasniti intenzivnom konkurencijom MP-katjona i molekula vode pri adsorpciji na dostupnim aktivnim centrima, a o čemu je već govoreno. Negativne vrijednosti maksimalnog adsorpcionog kapaciteta,  $q_m$ , dobili su i neki drugi autori (28).

Langmuir-ova konstanta  $K_L$  predstavlja energiju adsorpcije; što je veća vrijednost  $K_L$  to je veća vrijednost energije adsorpcije. Najveća vrijednost  $K_L$  dobijena je za bentonit na 293 K (3,0362 dm<sup>3</sup>/mg) i za Amcol na 278 K (čak 8,1373 dm<sup>3</sup>/mg), što ukazuje da je kod ovih adsorbenasa na ovim temperaturama hemisorpcija dominantnija u odnosu na fizičku. Visoka vrijednost Freundlich-ove konstante  $K_F$  dobijena za Amcol na 278 K mogla bi se tumačiti pojavom hemijskog vezivanja

MP katjona sa aktivnim centrima na površini ovog adsorbensa. Pretpostavlja se da su niske vrijednosti  $K_L$  kod adsorbenasa na drugim posmatranim temperaturama indiciraju slabih hemisorpcionih veza i da preovladava fizička adsorpcija.

Vrijednosti koeficijenta korelacije ( $R^2$ ; tabela 4), ukazuju da se eksperimentalni adsorpcioni rezultati pokazuju najmanje slaganje sa Langmuir-ovim modelom adsorpcije za sve adsorbense na svim posmatranim temperaturama.

Temkin-ov model adsorpcije

Temkin-ov model adsorpcione izoterme pretpostavlja da adsorpciona energija linearno opada sa stepenom pokrivenosti površine usljed adsorbens-adsorbat interakcija i adsorpcioni proces je karakterisan uniformnom distribucijom adsorpcione energije na površini adsorbensa.

Vrijednosti dobijenih Temkin-ovih parametara  $A_T$  i  $B_T$  za sve adsorbense na posmatranim temperaturama prikazan je u tabeli 4.

Saglasno Temkin-ovom modelu konstanta  $A_T$  odgovara maksimalnoj vezivnoj energiji. Dobijene vrijednosti konstante  $A_T$  (sve adsorbense na posmatranim temperaturama) ukazuju na visok adsorpcioni potencijal ovih adsorbenata prema MP boji, vrijednost ovog potencijala opada sa porastom temperature za sve adsorbense na posmatranim temperaturama.

Između Temkin-ove konstante  $B_T$  i toplote adsorpcije postoji sledeća korelacija:  $B_T = RT/b_T$ ; Izračunate vrijednosti  $b_T$  ( $-\Delta H$ ; J/mol) date su, takođe u tabeli 4. Dobijene vrijednosti za  $b_T$  sugerišu snažnu interakciju između molekula MP boje i adsorbensa (29).

Rezultati za  $R^2$  (tabela 4) ukazuju da Temkin-ov model adsorpcije ima visoke vrijednosti koeficijenta korelacije, ali su ove vrijednosti niže u poređenju sa Freundlich-ovim modelom, a veći u poređenju sa Langmuir-ovim modelom adsorpcije.

Tabela 4. Parametri ravnotežnih modela adsorpcije

Adsorbent	T (K)	Freundlich-ov model			
		$K_F$ (mg/g)(dm <sup>3</sup> /mg) <sup>1/n</sup>	1/n	R <sup>2</sup>	
Bentonit	293	1,4569	0,6447	0,9707	
	303	1,5067	0,9161	0,9814	
Tonsil	283	0,5559	0,9371	0,9831	
	293	0,3086	0,8060	0,9967	
Amcol	278	8,4816	1,7573	0,9205	
	293	0,8627	1,5804	0,9548	
Adsorbent	T (K)	Langmuir-ov model			
		q <sub>m</sub> (mg/g)	K <sub>L</sub> (dm <sup>3</sup> /mg)	R <sup>2</sup>	
Bentonit	293	1,4717	3,0362	0,9621	
	303	3,4554	0,5535	0,4307	
Tonsil	283	0,5986	1,2183	0,4169	
	293	0,4943	1,0760	0,9767	
Amcol	278	0,5274	8,1234	0,3596	
	293	-0,119	1,5995	0,8779	
Adsorbent	T (K)	Temkin-ov model			
		A <sub>T</sub> (dm <sup>3</sup> /mg)	B <sub>T</sub> = RT/b <sub>T</sub>	b <sub>T</sub> (J/mol)	R <sup>2</sup>
Bentonit	293	33,8893	0,3070	7934,9	0,9707
	303	13,3632	0,4135	6092,2	0,8967
Tonsil	283	25,1407	0,0833	28245,6	0,9375
	293	20,6635	0,0705	34553,2	0,9572
Amcol	278	34,7640	0,1976	11696,8	0,8525
	293	8,5164	0,1606	15215,5	0,8704

## Analiza termodinamičkih parametara

Termodinamički ravnotežni parametri kao što su: promjena Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ), promjena entalpije ( $\Delta H$ ) i promjena entropije ( $\Delta S$ ) dobijeni iz adsorpcionih izoterma daju dodatni uvid u mehanizam adsorpcije. Termodinamički parametri za adsorpciju MP iz vodenog rastvora na bentonitu i aktivnim glinama Tonsil i Amcol za temperaturno područje od 278 K do 293 K dobijeni su iz Langmuir-ove adsorpcione izoterme. Langmuir-ova konstanta  $K_L$  ( $\text{dm}^3/\text{g}$ ) je povezana sa promjenom Gibsove slobodne energije relacijom:

$$\Delta G = -RT \ln K_L$$

Vrijednosti za  $\Delta H$  i  $\Delta S$  dobijene su iz van't Hoff-ove jednačine:

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R T}$$

U dijagramu funkcionalne zavisnosti  $\ln K_L$  od  $1/T$  dobije se prava čiji je nagib jednak  $-\Delta H/R$  a presjek prave sa ordinatnom osom daje vrijednost  $\Delta S/R$ . Dobijene vrijednosti za:  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  i  $\Delta S$  za adsorpciju MP iz vodenog rastvora na bentonitu i aktivnim glinama Tonsil i Amcol za interval temperatura od 278 K do 293 K prikazane su u tabeli 5.

Tabela 5. Termodinamički parametri za adsorpciju MP na bentonitu i aktivnim glinama Tonsil i Amcol

Adsorbens	T (K)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/K mol)
Bentonit	293	-19,533	-125,455	-361,5
	303	-15,912		
Tonsil	283	-16,718	-8,959	27,5
	293	-17,006		
Amcol	278	-20,807	-73,296	-188,8
	293	-17,972		

Negativne vrijednosti promjene Gibsove slobodne energije ( $\Delta G$ ) za sve adsorbense na posmatranim temperaturama ukazuju na spontanu prirodu procesa adsorpcije, dok negativne vrijednosti promjene entalpije ( $\Delta H$ ) za sve adsorbense na posmatranim temperaturama ukazuje na egzotermnu prirodu adsorpcije i ukazuje na postojanje snažnih interakcija između MP katjona i adsorbenasa. U većini studija proces adsorpcije boje se opisuje kao egzoterman fenomen (28,30,31).

Negativna vrijednost  $\Delta S$  dobijena je za adsorpciju MP na bentonitu i aktivnoj glini Amcol, potvrđuje smanjene neuređenost na granici faza čvrsto/tečno tokom procesa adsorpcije MP na česticama gline, i odražava afinitet bentonita i Amcol-a za MP, a može ukazati i na neke strukturne promjene adsorbensa tokom adsorpcije, tako da se sistem kreće prema više uređenom stanju (31). Pozitivna vrijednost  $\Delta S$  dobijena za adsorpciju MP na aktivnoj glini Tonsil ukazuje da je tokom adsorpcije na granici faza čvrsto/tečno došlo do porast neuređenosti.

## ZAKLJUČAK

U radu su prikazani rezultati istraživanja uklanjanja katjonske boje metilen plavo (MP) odabrane kao model, iz vode, adsorpcijom na prirodnoj bentonitnoj glini iz okoline Šipova, RS. Pod istim uslovima paralelno su ispitani komercijalni adsorbensi-aktivne gline Tonsil i Amcol. Istraživanja su vršena u temperaturnom intervalu od 278 K do 303 K.

Za analizu dobijenih eksperimentalnih rezultata primijenjena su tri ravnotežna modela izoterma: Freundlich-ov, Langmuir-ov i Temkin-ov. Za svaki od modela, konstruisan je određeni grafik, koji je potom fitovan. Na osnovu dobijenih korelacionih koeficijenata utvrđeno je da se eksperimentalni rezultati mogu najbolje opisati sa Freundlich-ovim modelom adsorpcije. Ovaj model pretpostavlja heterogenu površinu adsorbensa i višeslojnu adsorpciju. Slaganje dobijenih eksperimentalnih podataka za sve adsorbense na posmatranim temperaturama sa korištenim ravnotežnim modelima izoterma je sledeće:

Freundlich-ov model > Temkin-ov model > Langmuir-ov model

Svi korišteni adsorbensi pokazali su relativno nizak adsorpcioni kapacitet prema MP. Najbolje rezultate adsorpcionog kapaciteta pokazala je prirodna bentonitna glina (vrijednost  $K_F$ : 1,4569 na 293 K i 1,5067 na 303 K; vrijednost  $q_m$ : 1,4717 mg/g na 293 K i 3,4554 mg/g na 303 K).

Negativne vrijednosti termodinamički parametri  $\Delta G$  i  $\Delta H$  ukazuju da je adsorpcija spontane i egzotermne prirode, za sve adsorbense na posmatranim temperaturama. Pozitivna vrijednost  $\Delta S$  ukazuje na porast neuređenosti na granici faza čvrsto/rastvor tokom adsorpcije MP na aktivnoj glini Tonsil, a negativna vrijednost  $\Delta S$  potvrđuje smanjene neuređenost na granici faza čvrsto-tečno tokom procesa adsorpcije MP na česticama bentonita i aktivne gline Amcol.

Imajući u vidu složen sastav ispitivane prirodne bentonitne gline sa aspekta fizičkih i hemijskih karakteristika, dobijeni eksperimentalni podaci opravdavaju dalja istraživanja vezana za pronalaženje načina njene modifikacije u cilju poboljšanja adsorpcionih karakteristika (adsorpcionog kapaciteta) kao i dodatna ispitivanja uticaja raznih faktora na adsorpciju kao što su: početna koncentracija MP boje, pH vrijednost rastvora, vrijeme kontakta, itd.

## LITERATURA

1. Garg, V.K., M. Amita, R. Kumar, R. Gupta: Basic dye (methylene blue) removal from simulated wastewater by adsorption using Indian Rosewood sawdust: a timber industry waste. *Dyes and Pigments*, **63** (2004) 243-250.
2. Robinson, T., B. Chandran, P. Nigaw: From an artificial textile dye effluent by two agricultural waste residues, corn corb and barley husk. *Environ. Int.*, **28** (2002) 29-33.
3. Wang, S. B, Y. Boyjoo, A. Choueib: A comparative study of dye removal using fly ash treated by different methods. *Chemosphere*, **60** (10) (2005) 1401-1407.
4. Hamdaoui, O.: Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *J. Hazard. Mater. B*, **135** (1-3) (2006) 264-273.
5. Baldez, E.E., N. F. Robaina, R.J. Cassella: Employment of polyurethane foam for the adsorption of Methylene Blue in aqueous medium. *J. Hazard. Mater.*, **159** (2008) 580-586.
6. Wang, L., J. Jhang, A. Wang: Removal of methylene blue from aqueous solution using chitosan-g-ply (acrylic acid) montmorillonite superadsorbent nanocomposite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **322** (2008) 47-53.
7. Fan, L., Y. Zhou, W. Yang, G. Chen, F. Yang: Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dye on ACF under potentiostatic model. *Dyes and Pigments*, **76** (2) (2008) 440-446.
8. Tak-Hyh, K., C. Park, J. Yang, S. Kim: Comparison of disperse and reactive dye removals by chemical coagulation and Fenton oxidation. *J. Hazard. Mater. B*, **112** (2004) 95-103.
9. Oguz, E., B. Keskinler: Comparasion among  $O_3$ , PAC adsorption,  $O_3=HCO_3$ ,  $O_3/H_2O_2$  and  $O_3/PAC$  processes for the removal of Bomaplex Red CR-L dye from aqueous solution. *Dyes and Pigments*, **74** (2) (2007) 329-334.
10. Wang, S.B., Y. Boyjoo, A. Choueib, Z.H. Zhu: Removal of dyes from aqueous solution using fly ash and red mud. *Water Res.*, **39** (1) (2005) 129-138.

11. Mohan, D., K.P. Singh, G. Singh, K. Kumar: Removal of dyes from wastewater using fly ash and low-cost adsorbent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (15) (2002) 3688-3695.
12. Gupta, V.K., Suhas: Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *J. Environ. Manage.*, **90** (2009) 2313-2342.
13. Yener, J., T. Kopac, T. Dogu, G. Dogu: Dinamic analysis of sorption of methylene blue dye on granular and powdered activated carbon. *Chem. Eng. J.*, **144** (2008) 400-406.
14. Chan, L., S. Cheung, W.H. Allen, S.J. Mc Kay: Separation of acid dyes mixtur by bamboo derived active carbon. *Sep. Purify. Technol.*, **67** (2009) 166-172.
15. El-Halwany, M.M: Study of adsorption isotherms and kinetic models for methyleneblue adsorption on activated carbon developed from Egyptian rice hull. *Desalination*, **250** (2010) 208-213.
16. Bhattacharyya, K.G., S.S. Gupta: Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Advance in Colloid and Interfase Sci.*, **140** (2) (2008) 114-131.
17. Rao, P.H., M. He: Adsorption of anionic and nonionic surfactant mixture from synthetic detergents on soils. *Chemosphere*, **63** (7) (2006) 1214-1221.
18. Bulut, E. M. Özacar, I.A. Sengil: Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of congo red onto bentonite. *J. Hazard. Mater. B*, **154** (1-3) (2008) 613-622.
19. Doğan, M., M. Hamdi, K. Karaoğlu, M. Alkan: Adsorption kinetics of maxilon yellow 4GL and maxilon red GRL dyes on kaolinite. *J. Hazard. Mater. B*, **165** (1-3) (2009) 1142-1151.
20. Weng, C. H., Y. F. Pan: Adsorption characteristics of methyleneblue from aqueous solution by sludge ash. *Colloids Surf. A*, **274** (2006) 154-162.
21. Perez Marin, A.B., M.I. Aguilar, V.F. Meseguer, J.F. Ortuno, J. Saez, M. Llorens: Bisorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies, *Chem. Eng. J.*, **155** (2009) 199-206.
22. Huang, H., X. Xiao, B. Yan, L. Yang: Ammonium removal from aqueous solutions by using Chinese (Chendre) zeolite as adsorbens. *J. Hazard. Mater.*, **175** (2010) 247-252.
23. Hameed, B.H., L.H. Chin, S. Rengaraj: Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination*, **225** (2008) 185-198.
24. Ahmaruzzaman, M., S.L. Gayatri: Activated Tea Waste as a Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of p-Nitrophenol from Wastewater. *J. Chem. Eng. Data*, **55** (2010) 4614-4623.
25. Tahir, S.S, N. Rauf: Remove of cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay. *Chemosphere*, **63** (2006) 1842-1848.
26. Webi, T.W., R.K. Chakravort: Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers. *AIChEJ.*, **20** (20) (1974) 228-238.
27. Fytianos, K., E. Voudrias, E. Kokkalis: Sorption-desorption behavior of 2,4-dichloriphenol by marine sediments. *Chemosphere*, **40** (1) (2000) 3-6.
28. Safa Özcan, A., B. Erdem, A. Özcan: Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na-bentonite and DTMA-bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **280** (2004) 44-54.
29. Daneshvar, E., M.S. Sohrabi, M. Kousha, A. Bhatnagar, B. Aliakbarian, A. Converti, A-C. Norrström: Shrimp shell as an efficient bioadsorbent for Acid Blue 25 dye removal from aqueous solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **45** (6) (2014) 2926-2934.
30. Chen, C., M. Zhang, Q. Guan, W. Li: Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101 (Cr). *Chem. Eng. J.*, **183** (2012) 60-67.
31. Sivakumar, V., M. Asaithambi, P. Sivakumar, N. Gopal: Removal of Congo Red Dye Using an Adsorbent Prepared from *Martynia annua*, L. Seeds. *American Chemical Science Journal*, **4** (4) (2014) 424-442.

32. Chen, C. X. Li, D. Zhao, X. Tan, X. Wang: Adsorption kinetic, thermodynamic and desorption studies of Th(IV) on oxidized multiwall carbon nanotube. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 302 (2007) 449-454.
33. Smaranda, C., M. Gavrilescu, D. Bulgariu: Studies on Sorption of Congo Red from Aqueous Solution onto Soil. Int. J. Environ. Res., **5** (1) (2011) 177-188.

## **ADSORPTION OF METHYLENE BLUE FROM AQUEOUS ENVIRONMENT ON MODIFIED BENTONITES: ISOTHERMS AND THERMODYNAMICS**

R. Petrović<sup>1</sup>, S. Dobrnjac<sup>2</sup>, J. Penavin<sup>1</sup>, Z. Levi<sup>1</sup>, D. Bodroža<sup>1</sup>, M. Petković<sup>3</sup>, T. Stanković<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Tecnology, University of Banja Luka, RS, BiH

<sup>2</sup>“Projekat“, Banja Luka, RS, BiH

<sup>3</sup>Oil Refinery Modrica a.d., RS, BiH

<sup>4</sup>Faculty of sciences, University of Sarajevo, B&H

The adsorption of methylene blue (MP) from the aqueous environment was examined on bentonite and on a series modified bentonites (Amcol and Tonsil modifications) in the temperature interval from 278 K to 303 K.

The balance isotherms applied on the system of aqueous solution MP/adsorbent are: Freundlich, Langmuir, Temkin isotherms. The calculated thermodynamic data provided an insight in the type of adsorption and spontaneity of the process itself depending on the experiment temperature.

The most important textural characteristics of bentonite were determined by the adsorption of nitrogen at the temperature of liquid nitrogen. The following was established: specific surface ( $SP_{BET}$ ), total volume of pores ( $V_p$ ), most common value of pore diameter ( $D_{max}$ ) and mean value of pore diameter ( $D_{med}$ ).

Key words: adsorption, methylene blue, Freundlich isotherm, Langmuir isotherm, Temkin isotherm



**ANALIZA UKUPNOG SADRŽAJA ŽELJEZA U ČAJU (*Camellia sinensis* L.)****Naučni rad**

Šaćira Mandal

Katedra za prirodno-matematičke nauke u farmaciji, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Zmaja od Bosne 8 (Kampus), shakira.mandal@gmail.com

Cilj ovog rada je procjena ukupnog sadržaja željeza (Fe) u nekim brendiranim čajevima, crni i zeleni, primjenom suhe digestije i spektrofotometrijske metode. Ukupno tri uzorka crnog i zelenog čaja različitih proizvođača dostupnih u marketima u Sarajevu pripremljeni su u triplikatu metodom suhe digestije na 500 °C u toku 4 sata, a nivo željeza je određen spektrofotometrijski. Sadržaj ukupnog željeza u uzorcima crnog čaja varirao je od 160.7 mg Fe/kg do 278.4 mg Fe/kg dok je u uzorcima zelenog čaja bio 74.43 mg Fe/kg do 137.55 mg Fe/kg. Primjenjena spektrofotometrijska metoda je jednostavna i osjetljiva i može biti upotrebljena za određivanje ukupnog sadržaja željeza u uzorcima biljnog materijala. Rezultati ove analize sugerišu na redovnu konzumaciju crnog i zelenog čaja kao značajnih prirodnih izvora organskog željeza u tragovima za metaboličke potrebe i njegove benefite na ljudsko zdravlje.

Ključne riječi: željezo, crni i zeleni čaj, spektrofotometrija, suha digestija

**UVOD**

Čaj je jedno od najpopularnijih i najviše konzumiranih napitaka u svijetu [1, 2], tako da se dnevno popije oko 18 do 20 milijardi šolja čaja [3]. Čaj je definisan kao smjesa osušenog i zgnječnog lišća ili drugih dijelova biljke, namijenjene za unutrašnju i spoljašnju upotrebu. Pojedini autori posebno ističu povoljan uticaj čajeva na zdravlje ljudi, jer sadrže hranljive elemente u tragovima [4].

Čaj, naziv potiče od biljke Čajevca (*Camellia sinensis* L.) koja se najviše uzgaja u srednjoj Aziji, južnoj Africi nekim dijelovima Evrope. Za izradu čajnog napitka koriste se osušeni i fermentisani listovi Čajevca, dobijeni i pripremljeni po tačno definisanim postupcima. Za proizvodnju fermentisanog i aromatičnog crnog čaja, svježe obrano lišće se ostavi da svene, zavija, gnječi i ostavlja da fermentiše nekoliko sati, pri čemu dobija specifičnu aromu i gubi zelenu boju, koja nakon sušenja u uređajima sa toplim vazduhom prelazi u crnu. Zeleni čaj se od crnog čaja razlikuje po načinu obrade i prerade Čajevca, pri čemu se svježe obrano lišće odmah stabilizuje izlaganjem visokim temperaturama koje inaktiviraju enzime i pri tome zadržava zelenu boju [5]. Biljke usvajaju elemente u tragovima direktno preko okruženja u kojem rastu, zemljišta, vazduha i padavina, a indirektno, upotrebom pesticida, đubriva i ostalih materija kojima se biljke tretiraju kako bi se osigurao njihov nesmetan rast i razvoj. Biljke usvajaju željezo u obliku željezo (II) i željezo (III) jona i u obliku helata. Kompeticiju kod usvajanja željeza pokazuju *Cu*, *Co*, *Ni*, *Zn*, *Cr* i *Mn*, a kod viših pH vrijednosti tla, apsorpciju ometaju *Ca* i fosfati. Koncentracija željeza u biljkama zavisi o dijela biljke (list, stabljika, korijen) nalazi se unutar 50 – 1000 ppm. Željezo je potrebno biljkama za sintezu hlorofila, redukciju nitrita i sulfata, asimilaciju azota, transport elektrona i dr. Usljed nedostatka željeza u biljkama dolazi do redukcije pigmenta hloroplasta i nastanka oboljenja biljke koje se naziva *Željezna hloroza*, koja se najčešće očituje promjenom boje listova u žutu, a ponekad i bijelu boju [6]. U hemijskom sastavu čaja sadržani su flavonoidi, tanini, katehini, minerali i elementi u tragovima koji su esencijalni za ljudski organizam kao i neznatne količine ugljenih hidrata, masti i proteina. Provedene su brojne studije koje su ispitale pozitivno djelovanje ispijanja crnog čaja po ljudski organizam: podizanje imunog sistema organizma, protektivno djelovanje od

različitih vrsta kancera (kancer pluća, prostate i kancera dojke), snižavanje vrijednosti holesterola u krvi (tretman dijabetesa), kao i antioksidativna svojstva ova dva čajna napitaka. U čaju se nalaze različiti elementi u tragovima, među kojima su *Cr*, *Fe*, *Co*, *Ni* i *Zn* esencijalni za rast i razvoj živih organizama, dok su *Pb*, *Cd*, *Hg* i *As* toksični za žive organizme [7].

Hemijski sastav zelenog čaja ovisi o klimatskim uvjetima i godišnjem dobu, odnosno vlažnosti i periodu branja. Glavne komponente zelenog čaja su kao i u crnom čaju, flavonoidi (polifenoli) i epigalokatehin galat (EGCG) kao najznačajnija aktivna komponenta [8]. EGCG se smatra glavnim katehinom, primarno odgovornim za blagotvorno djelovanje zelenog čaja na humani organizam, posebno na kardiovaskularno zdravlje, prevenciju raka i zaštitu kože. Smatra se da smanjuje i visoke vrijednosti holesterola, povoljno djeluje na oslabljen imunitet a smanjuje i umor [9]. Hemijski sastav zelenog čaja uključuje bjelančevine čiji enzimi čine važan dio (15-20% suhe mase) odnosno aminokiseline: glutaminska kiselina, glicin, triptofan, serin, asparaginska kiselina, tirozin, valin, leucin, treonin, arginin i lizin (1-4% suhe mase), i ugljikohidrate koji čine 5-7% suhe mase. Minerali i elementi u tragovima (kalcij, magnezij, hrom, mangan, željezo, bakar, cink, molibden, selen, natrij, fosfor, kobalt, stroncij, nikl, kalij, fluor i aluminij) na koje otpada 5% suhe mase bitan su dio sastava zelenog čaja. U sastavu su također i lipidi u tragovima (linolna i alfa-linolenska kiselina), steroli (stigmasterol), vitamini (B, C, E), pigmenti (hlorofil, karotenoidi), i volatilna jedinjenja (aldehidi, alkoholi, esteri). Vodeni ekstrakt zelenog čaja koji sadrži sve glavne polifenole pokazuje antimutageno, antidijabetično, antioksidativno, antibakterijsko, antiinflamatorno, antitumorsko i hipoholesterolemično djelovanje. Također, sprječava nastanak karijesa a preventivno dejstvo ekstrakt zelenog čaja pokazao je na razne vrste kancera što su potvrdile studije provedene na animalnim modelima [10].

Željezo je biogeni element i neophodan je ljudskom organizmu za normalno funkcionisanje a čiji sadržaj varira od 4 do 5 g. Kao esencijalni mikroelement, željezo ima raznovrsne uloge u organizmu: neizostavan je u izgradnji i samoj funkciji hemoglobina, u sintezi mioglobina, sintezi enzima (peroksidaze, katalaze, mijeloperoksidaze i dr.), ulazi u sastav metaloproteina apoferritina i hemosiderina. Dnevne potrebe odraslog čovjeka za željezom su od 5 do 10 mg, s tim da je organizmu žene potrebno nešto više željeza zbog menstrualnih gubitaka [11].

Analiza sadržaja metala u čajevima je veoma važna da bi se odredilo da li se njihova koncentracija nalazi u okviru propisanih vrijednosti, odnosno da li je kvalitet čaja zadovoljavajući, tako da ne utiče negativno na zdravlje ljudi koji ga konzumiraju. U ovom radu je određivan ukupni sadržaj željeza u uzorcima tri vrste zelenog i crnog čaja odabranih nasumično u marketima u Sarajevu.

## MATERIJAL I METODE RADA

### Materijal

#### **Hemikalije:**

- Ferric Chloride anhydrous, purum >98% (RT) (Fluka Chemie Buchs, Packed in Switzerland)
- Kaliumthiocyanat Ensure ACS, ISO, reag. Ph.Eur. Potassium thiocyanate (Merck KGaA, Darmstadt, Germany)
- Azotna kiselina, 68%-na, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- Sulfatna kiselina, 96%-na, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- Hloridna kiselina, 37%-na, Kemika, Zagreb, Hrvatska
- Milli-Q voda, Millipore

#### **Aparatura:**

- Peć za žarenje, Nabertherm 30-3000°C, Lilienthal, Germany

- Uređaj za proizvodnju ultračiste vode (Arium® 611, Sartorius Mechatronics, Njemačka)
- Ultrasonično kupatilo (Clifton SW1 Ultrasonic Bath, Progen Scientific, London, Velika Britanija)
- Spektrofotometar, „Spectronic Genesys 2“ (Spectronic Instruments, Milton Roy Company, Champaign, Illinois, USA)
- Analitička vaga (AX 250 Delta Range®, Mettler Toledo Inc, USA)
- Tehnička vaga (BL 1500 S, Sartorius Mechatronics, Njemačka)

## Metode

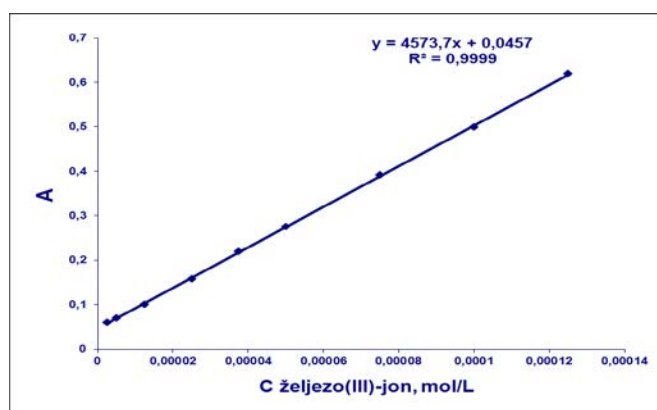
### Priprema uzoraka

Šest uzoraka čaja uzeto je iz marketa u Sarajevu; svi su bili uzorci Čajevca *Camellia sinensis* L., familija *Theacea*, tri vrste crnog i tri zelenog čaja.

Priprema uzoraka čajeva za analizu metala se obično vrši mikrotalasnom digestijom, mokrom digestijom mineralnim kiselinama [12, 13] i suhom digestijom, spaljivanjem i rastvaranjem pepela u pogodnoj kiselini [14, 15]. Priprema uzoraka u ovom radu vršena je suhom digestijom u peći za žarenje tako što je 1.0000 g uzorka (tačna masa izmjerena je na analitičkoj vagi) žareno na 500°C, u toku 4 sata. Pepeo dobijen žarenjem rastvoren je u maloj količini 6 M HCl (1:1), a zatim je rastvor u normalnom sudu dopunjen smjesom 0,05 M HCl i H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> tako da je krajnji volumen bio 50 ml. Digestija svakog uzorka rađena je u triplikatu.

Pripremljeni uzorci crnog i zelenog čaja bili su svjetlo žute do crvenkaste boje i za kvantitativnu analizu, metodom spektrofometrije neophodno je bilo pojačati intenzitet boje pripremljenih rastvora. U tu svrhu koristili smo rastvor kalijevog tiocijanata (5MKSCN) koji sa željezo(III) jonima grade intenzivno obojen kompleks crvene boje različitog hemijskog sastava od  $[\text{FeSCN}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  do  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

Željezo je određivano u rastvoru na spektrofotometru „Spectronic Genesys 2“ nakon kompleksiranja sa tiocijanatnim jonom u jako kiselj sredini. Za izradu kalibracionog dijagrama upotrebljavani su standardni rastvori željezo(III) jona odgovarajućih koncentracija. Analizom apsorpcijskog spektra standardnih rastvora nađen je apsorpcijski max. na talasnoj dužini od 481.0 nm, a pripremljeni rastvori uzoraka crnog i zelenog čaja za analizu (mjerni rastvori) i rastvori za kalibracioni dijagram (radni rastvori) analizirani su pod istim uslovima i izmjerene pripadajuće apsorbcije za sve rastvore. Vrijednosti koncentracija za željezo izračunati su iz jednačine pravca, Slika 1.



Slika 1. Kalibraciona kriva za Fe(III) jone  
Figure 1. Calibration curve for Fe(III) ions

## REZULTATI I DISKUSIJA

Metode analize elemenata u uzorcima namirnica i uzorcima iz životne sredine se zasnivaju na različitim spektrometrijskim analitičkim tehnikama: atomska apsorpciona spektrofotometrija (AAS), optička emisiona spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP–OES) i masena spektrometrija sa indukovano spregnutom plazmom (ICP–MS). Priprema uzoraka u čvrstom agregatnom stanju za analitička određivanja uključuje njihovu destrukciju i prevođenje u rastvor, koja traje najduže u odnosu na ostale operacije i najčešći je uzrok grešaka [16, 17]. Metoda suhe digestije pokazala se kao jednostavna, primjenjiva i pogodna za pripremu uzoraka biljnog materijala za dalju analizu.

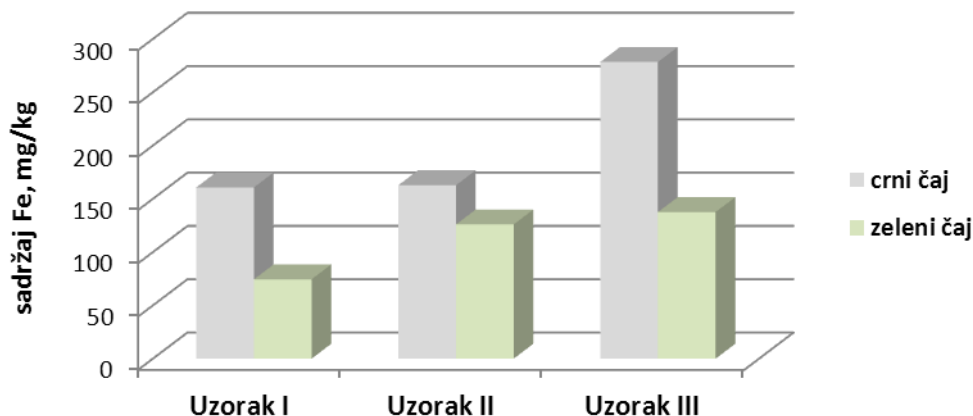
Rezultati ispitivanja sadržaja željeza u uzorcima čajeva (zeleni i crni čaj) koji su za analizu pripremani metodom suhe digestije u triplicatu a nakon kompleksiranja određeni spektrofotometrijski, prikazani su u Tabeli 1. Prosječna koncentracija željeza u crnom čaju iznosila je 200.6 mg Fe/kg a u zelenom 112.64 mg Fe/kg, što je od 1,5 do 2 puta više u uzorcima crnog čaja u odnosu na nađene vrijednosti željeza u zelenom čaju. S jedne strane, ova razlika je očekivana obzirom da se biljna vrsta Čajevac obrađuje i proizvodi na drugačiji način i crni čaj je potpuno fermentisan čaj dok je zeleni čaj nefermentisana čajna mješavina. Sa druge strane, geografsko porijeklo, uslovi gajenja i klimatski faktori utiču na sadržaj ne samo željeza već i drugih sastavnih komponenti prisutnih u čaju.

Tabela 1. Sadržaj željeza u crnom čaju i zelenom čaju

Table 1. The content of iron in black and green tea

Uzorak	Sadržaj Fe (mg/kg)	
	Crni čaj	Zeleni čaj
Uzorak I	160,7	137,55
Uzorak II	162,7	125,94
Uzorak III	278,4	74,43

Radi poređenja, razlika u sadržaju željeza u ispitivanim uzorcima zelenog i crnog čaja data je na Slici 2.



Slika 2. Poređenje sadržaja željeza u uzorcima zelenog i crnog čaja

Figure 2. Comparison of the total content of iron in green and black tea samples

U studijama koje su provedene u različitim državama svijeta, u kojima je ispitivan sadržaj željeza u crnom i zelenom čaju dobijeni su rezultati od 25 mg/kg do 500 mg/kg *Fe*. U većini navedenih studija, za pripremu uzoraka korištena je metoda suhe digestije, zatim metoda mokre digestije u zatvorenim sistemima i mikrotalasna digestija. Za analizu i određivanje sadržaja željeza korištene su metode atomske apsorpcione spektroskopije, jonski spregnuta plazma-atomska emisiona spektroskopija, jonski spregnuta plazma-masena spektrometrija masa i ekskluziona hromatografija [17].

U jednoj studiji rađenoj u Meghalayi (Indija) dobijeni su rezultati željeza od 124,7 do 139,0 mg/kg *Fe* [5], dok je u studiji u Saudijskoj Arabiji koncentracija željeza u crnom čaju od 108,5 do 351,6 mg/kg *Fe* [18]. U studiji u kojoj se ispitivao crni čaj iz Južne Indije srednja vrijednost željeza iznosila je  $446,6 \pm 22,8$  mg/kg *Fe* [19] a u studiji provedenoj u Češkoj, u kojoj je analizirano 30 različitih vrsta crnog čaja, dobijeni rezultati sadržaja željeza su bili od 136 do 436 mg/kg *Fe* [20]. Istraživanja prisutnih količina metala u čaju, komercijalno dostupnog u Gani, pokazala su da je sadržaj željeza bio u rasponu od 27,3 do 302,95 mg/kg *Fe* sa srednjom vrijednošću od 109,3 mg/kg *Fe* [21]. Rezultati dobijeni u našem radu nakon pripreme uzoraka metodom suhe digestije su od 160,7 mg/kg do 278,4 mg/kg *Fe*, sa srednjom vrijednošću od 200,6 mg/kg *Fe*. Rezultati se nalaze u rasponu rezultata dobijenih u većini navedenih studija u kojima je određivan sadržaj željeza u crnom čaju.

Određivanje željeza u listu zelenog čaja u studiji *Elgalain*, primjenom istih metoda pripreme i analize uzoraka (suha digestija za obradu uzoraka, spektrofotometrija za određivanja sadržaja) kao što je korišteno u ovom radu, određen je sadržaj željeza od 134,78 mg/kg lista čaja, što je u skladu sa rezultatima dobivenim u ovom radu [22]. Rezultati dobijeni u našem radu nakon pripreme uzoraka metodom suhe digestije su od 74,43 mg/kg do 137,55 mg/kg *Fe*, sa srednjom vrijednošću od 112,64 mg/kg *Fe*. Rezultati se nalaze u rasponu rezultata dobijenih u većini navedenih studija u kojima je određivan sadržaj željeza u zelenom čaju.

U studiji koju su proveli *Mayouf J.A. i saradnici* određivana je koncentracija željeza u četiri vrste lista zelenog čaja komercijalno dostupnih u Libiji, primjenom metode suhe digestije prilikom obrade uzorka, i primjenom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS) pri kvantifikaciji željeza. Dobiveni rezultati analiza pokazali su da se sadržaj željeza u ovim uzorcima kreće u rasponu od 326 do 454 mg/kg, što su značajno više vrijednosti od dobivenih u ovom radu [23]. *Street R. i saradnici* su proveli studiju u kojoj su određivani ukupni sadržaj bakra, mangana, željeza i cinka (Cu, Mn, Fe i Zn) sa češkog tržišta u listovima čaja i u infuzumu. Korišteno je 30 vrsta lišća čajeva i to: zelenog, crnog, bijelog i tzv. oolong (polufermentisani čaj). Uzorci su obrađeni suhom digestijom u zatvorenom sistemu, a metoda određivanja je bila atomska emisiona spektrometrija sa induktivno kuplovanom plazmom (ICP-AES). Vidljivi su signifikantno viši rezultati širokog raspona i to od 137 mg/kg do 394 mg/kg, vjerovatno zbog same obrade uzorka, a i sam kvalitet lista čajeva je uslovljen zemljom porijekla istog. Od 13 analiziranih uzoraka lista zelenog čaja, 6 ih je uvezeno iz Kine, što govori u prilog tome da je izvorno kinesko lišće zelenog čaja veoma bogato mineralima [20]. Naši rezultati dobiveni nakon obrade uzorka suhom digestijom za *Uzorak 1* (137,55 mg/kg) se uklapaju u donji limit navedenih rezultata studije.

Sve prethodno spomenute studije ukazuju na to da sadržaj željeza u listu zelenog čaja široko varira u ovisnosti od područja na kojem se uzgaja, klimatskih faktora i starosti lista [24]. Bez obzira na metodu obrade uzorka i određivanja željeza u istim, rezultati dobiveni u ovom radu se dobro uklapaju u rezultate studija rađenih u svijetu. Crni čaj sadrži znatnu količinu flavonoida koji mogu ispoljiti važan učinak na apsorpciju slobodnog željeza. Postoji više različitih vrsta flavonoida, svi posjeduju aromatski prsten sa dvije ili više hidroksilnih grupa, koje imaju velik kapacitet vezivanja slobodnog željeza.

U istraživanju provedenom na pacovima, gdje je ishrana sadržavala 10 g tanina po kg životinje i gdje su pacovima davane različite doze željeza (od 5-35 mg/kg), ustanovljeno je smanjenje

koncentracije hemoglobina, hematokrita, serumskog željeza, te željeza u jetri, a kao uzrok tome navedena je smanjena apsorpcija željeza iz gastrointestinalnog trakta usljed kompleksiranja sa taninima [25]. Međutim, na apsorpciju željeza utiču mnogi faktori. Pored faktora koji inhibiraju apsorpciju tu su i faktori koji povećavaju apsorpciju željeza. U te faktore ubrajamo askorbinsku kiselinu, crveno meso, meso peradi i riba. U studiji koju je proveo *Kim* sa saradnicima, koja se odnosila na pozitivno djelovanje askorbinske kiseline na apsorpciju željeza u prisustvu polifenola, dokazano je da askorbinska kiselina poništava negativno djelovanje polifenola na apsorpciju željeza [26]. Objavljen je pregledni članak u Velikoj Britaniji, koji je obuhvatio 35 radova koji su se odnosili na inhibiciju apsorpcije željeza od strane crnog čaja. Većina studija obrađenih u preglednom članku nisu dokazale značajnu inhibiciju u apsorpciji željeza između konzumenata i nekonzumenata crnog čaja, niti je bilo više prijavljenih slučajeva anemija ili drugih patoloških stanja uzrokovanih nedostatkom željeza.

Uopšteno se u studijama ističe kompleksna povezanost između statusa željeza u organizmu sa nutritivnim i fiziološkim faktorima [27]. U istraživanju u Belgiji, koje je obuhvatilo 16 studija koje su se odnosile na povezanost statusa željeza u organizmu i ispijanja crnog čaja. U jednoj od studija, predstavljen je eksperiment koji je trajao 12 sedmica, sa zdravim ispitanicima oba pola, u kojoj je nađeno da kod zdravih muškaraca je bioraspoloživost željeza bila normalna usljed konzumiranja crnog čaja. Kod žena koje su bile anemične, ustanovljena je negativna povezanost sa ispijanjem crnog čaja, te njima nije preporučena upotreba crnog čaja [28-32].

Mnoge studije su pokazale da sadržaj esencijalnih elemenata lista čaja promovira dobrobit zdravlja korisnika, i smatra se da dugotrajna primjena čajnog napitka može doprinijeti zadovoljavanju dnevnih potreba unosa nekih od ovih elemenata. Nadalje, istraživanja su pokazala da ovi metali bivaju uvođeni u biljku putem medija rasta, nutrijenata, poljoprivrednih praksi i normalno ili jako kiselih zemljišta [15, 33].

Željezo je jedno od najznačajnijih esencijalnih elemenata u tragovima za zdravlje čovjeka.

Dobiveni rezultati ove studije i brojnih drugih studija širom svijeta ukazuju na široku varijaciju koncentracije željeza u listu čaja što se prije svega može pripisati uslovima uzgoja i faktorima okoliša.

## ZAKLJUČCI

Uzorci čaja (crni i zeleni čaj) analizirani su na ukupni sadržaj željeza i dobijene vrijednosti pokazuju manji sadržaj ispitivanog elementa u uzorcima zelenog čaja u odnosu na željezo nađeno u crnom čaju. Razlozi za ove razlike su obrada i proizvodnja čaja kao i klimatski uslovi i geografsko porijeklo same ispitivane biljne vrste Čajevca. Nađene vrijednosti koncentracija željeza pokazale su da se sadržaj željeza u uzorcima zelenog i crnog čaja nalazi u granicama vrijednosti koje se najčešće sreću u literaturi i provedenim studijama širom svijeta. Na kraju, dobiveni rezultati u ovom radu za ukupni sadržaj željeza ukazuju na benefite ispijanja zelenog i crnog čaja, njegovo pozitivno djelovanje na ljudski organizam i zdravlje i da su ispitivane vrste čaja pokazale visok sadržaj željeza kojima se mogu u potpunosti zadovoljiti dnevne potrebe za ovim važnim nutrientom.

## ZAHVALA

Ovim radom autor želi iskazati svoju duboku zahvalnost i poštovanje prema *prof.dr Boži Banjaninu*, sa kojim je bilo čast i zadovoljstvo sarađivati a koji nažalost nije više sa nama.

## LITERATURA

1. Mondal, T.K., Bhattacharya, A., Laxmikumaran, M., Ahuja, P.S. Recent advances of tea (*Camelia sinensis*) biotechnology. *Plant Cell Tiss. Org.*; 76 (2004), 195-254.
2. Seenivasan, S., Manikandan, N., Muraleedharan, N.N., Selvasundaram, R. Heavy metal content of black teas from south India. *Food Control*; 19 (2008), 746-749.
3. Fernandez-Caceres, P., Martin, M.J., Pablos, M., Gonzalez, A.G. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. *J. Agric. Food Chem.*; 49 (2001), 4775-4779.
4. Kovačević, N: Osnovi Farmakognozije, Srpska školska knjiga, Beograd (2004) p. 117-8.
5. Marbaniang, D.G., Baruah, P., Decruse, R., Dkhar, E.R., Diengdoh, D.F., Nongpiur, C.L. Study of trace metal (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn and Cd) composition in tea available at Shillong, Meghalaya, India. *IJEP*.; 1(1) (2011), 13-21.
6. Piovan, A., et al. Comparative Study of Leaf Morphology, Phenolics and Methylxanthines in *Camellia sinensis* Teas from the Italian Market. *Journal of Pharmacognosy and Phytochemistry*; 2(5) (2014), 154-160.
7. Kim, S.A., Guerinot, M.L. Mining iron: iron uptake and transport in plants. *FEBS Letters*; 581(12) (2007), 2273-80.
8. Mandel, S., et al. Green tea catechins as brain-permeable, non toxic iron chelators to “iron out iron” from the brain. *Journal of Neural Transmission*; 71 (2006), 249-257.
9. Jigisha, A., et al. Biochemical characterization and pharmacognostic evaluation of purified catechins in green tea (*Camellia sinensis*) cultivars of India. *3 Biotech*; (2015), 285-294.
10. Thiyam, B., et al. Green tea- a healthy sip. *IJSS Case Reports & Reviews*. 1 (2015), 55-59.
11. Miholjčić, M., Jadrić, S., and Winterhalter-Jadrić, M: Biohemija, Svjetlost, Sarajevo (1990) p. 40-49.
12. Yemane, M., Chandravanshi, B. S., Wondimu, T. Levels of essential and non-essential metals in leaves of tea plant (*Camelia sinensis* L.) and soil of Wushwush farms, Ethiopia. *Food Chem*; 107 (2008), 1236-1243.
13. Narin, I., Colak, H., Turkoglu, O., Soylak, M., Dogan, M. Heavy metals in black tea samples produced in Turkey. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*; 72 (2004), 844-849.
14. Official Methods of Analysis of AOAC International, 17th Ed., AOAC International, Gaithersburg, MD, USA, 2000, Official Method 999.11.
15. Donkor, A., et al. Assessment of Essential Minerals and Toxic Trace Metals in Popularly Consumed Tea Products in Ghana, A Preliminary Study, *Research journal of Chemical and Enviromental Sciences*; 3(1) (2015), 49-55.
16. Enders A. Lehmann J.(2012). Comparision of Wet Digestion and Dry Ashing Methods for Total Elemental Analysi of Biochar, *Communicarions in Soil Science and Plant Analysis*; 43(1) 1042-1052.
17. Skoog, D.A., West, D.M., Holler, F.F. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. 7th Ed. Fort Worth (TX): Saunders College Publishing. (1996)
18. Waqar, A., Mian, A. A. Levels of Selected Heavy Metals in Black Tea Varieties Consumed in Saudi Arabia. *Bull Environ Contam Toxicol.*; 81 (2008), 101-104.
19. Karak T.et al. Micronutrients (B, Co, Cu, Fe, Mn, Mo and Zn) Content in Made Tea (*Camellia sinensis* L.) and Tea Infusion with Health Prospect: A Critical Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*; (2015)
20. Street, R., Szakova, J., Drabek, O., Mladkova, L. The status of micronutrients (Cu, Fe, Mn, Zn) in tea and tea infusions in selected samples imported to the Czech Republic. *Czech J. Food Sci.*; 24 (2006), 62-71.
21. Sarfo, D.K., Quarshie, E., Ahialey, K., Denutsui, D., Kaka, E.A., Yankey, R.K., Adotey, D.K. (2012). *Food Science* 53, 12165-8.

22. Elgailani, I.E.H. Spectrophotometric and Phytochemical Analysis of Black Tea- (*Camellia sinensis* Leaves), *Journal of Applied Industrial Sciences*; 3(5) (2015), 167-171.
23. Mayouf, J.A., et al. Quantitative assessment of (Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn) in Some Brands of Green Tea Marketed in Libya, *ARPJ Journal of Science and Technology*; 5(6) (2015), 303-310.
24. Sahito, S.R., et al. The contents of fifteen essential, trace and toxic elements in some green tea samples and in their infusions. *Journal of The Chemical Society of Pakistan*; 27(1) (2005), 43-47
25. Afsana, K., Shiga, K., Ishizuka, S., Hara, H. Reducing effect of ingesting tannic acid on the absorption of iron, but not zinc, copper and manganese by rats. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*; 68 (2004), 584-592.
26. Kim, E.Y., Ham, S.K., Bradke, D., Ma Q., Han, O. Ascorbic Acid Offsets the Inhibitory Effect of Bioactive Dietary Polyphenolic Compounds on Transepithelial Iron Transport In Caco-2 Intestinal Cells. *The Journal of Nutrition*; 141(5) (2011), 828-834.
27. Nelson, M., Poulter, J. Impact of tea drinking on iron status in the UK: a review. *J Hum Nutr Diet*; 17(1) (2004), 43-54.
28. Temme, E.H.M., Hoydonck, Van P.G.A. Tea consumption and iron status. *European Journal of Clinical Nutrition*; 56 (2002), 379-386.
29. Brzezicha J., Malgorzata G., Szefer P. Macro and Microelements in Green Tea and Its Infusions, th International Conference on Environmental Science and Technology. 69(19) (2014), 95-98.
30. Wierzejska, R. Tea and health- a review of the current state of knowledge. *Przegl Epidemiol.*; 68 (2014), 501-506.
31. Morrissey, J., Guerinot, M.L. Iron uptake and transport in plants: The good, the bad, and the ionome. *Chemical reviews*; 109(10) (2009), 4553-4567.
32. Ting, A., et al. Microbial and heavy metal contamination in commonly consumed traditional Chinese herbal medicines. *Journal of traditional Chinese medicine*; 33(1) (2013), 119-24.
33. Yang, C.S., Lambert, J.D., Sang, S. Antioxidative and anti-carcinogenic activities of tea polyphenols. *Arch Toxicol.*; 83(1) (2009), 11-21.



## **ANALYSIS OF THE TOTAL CONTENT OF IRON IN TEA (*Camellia sinensis* L.)**

Šaćira Mandal

Department of Natural Sciences in Pharmacy, Faculty of Pharmacy, University of Sarajevo, Zmaja od Bosne 8 ,  
shakira.mandal@gmail.com

The aim of this work was the assessment of total iron (Fe) content in some black and green tea brands by using a dry digestion and Spectrophotometric method. A total of three samples of black tea and green tea from different manufactures found in a local market in Sarajevo were prepared in triplicate y the method of dry digestion at 500 °C for 4 hours, while levels of iron was done by spectrophotometry. The content of the total of iron in the black tea samples ranged from 160.7 mg Fe/kg to 278.4 mg Fe/kg while in the green tea samples was 93.17 mg Fe/kg to 292.20 mg Fe/kg. The used spectrophotometric method is simple and sensitive method that can be applied for the determination of the total content of iron in the samples of plant material. Results of this analysis suggest regular consumption of black and green teaa as a significant natural source of organic-trace elements Fe for metabolic needs and their benefits on human health.

Key words: iron, black and green teas, spectrophotometry, dry digestion

## ANALIZA FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA I SASTAVA MASNIH KISELINA U RICINUSOVOM ULJU (*Ricini oleum*)

Naučni rad

Šaćira Mandal

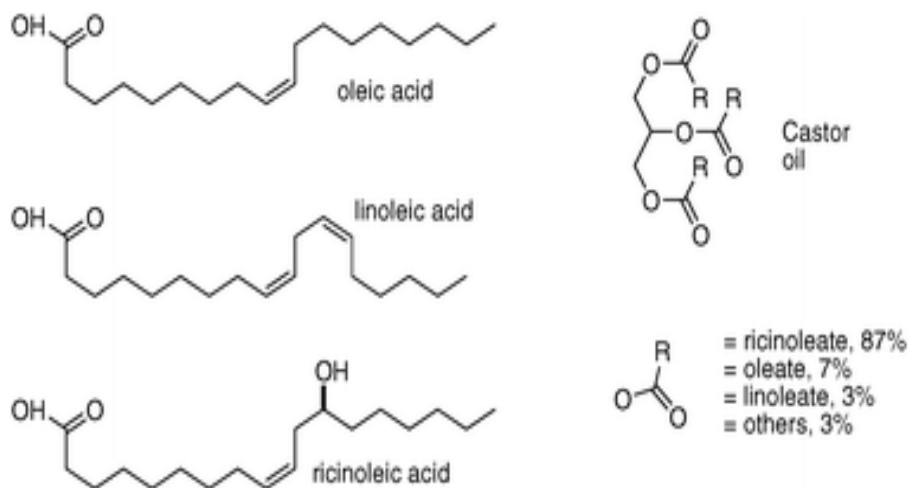
Katedra za prirodno-matematičke nauke u farmaciji, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Sarajevu, Zmaja od Bosne 8  
(Kampus), shakira.mandal@gmail.com

Ricinusovo ulje (*Ricini oleum*) ima veliku primjenu u farmaceutskoj, kozmetičkoj, hemijskoj i ostalim granama industrije kao polazna sirovina ili kao njegovi derivati. Fizičko-hemijske karakteristike ricinusovog ulja određene su prema standardnim metodama analize masti i ulja dok je analiza sastava masnih kiselina urađena gasnom hromatografijom. Rezultati su dati za fizičko-hemijske karakteristike ricinusovog ulja uključujući vrijednosti jednog (49,85mg I<sub>2</sub>/g), saponifikacionog (192.81mgKOH/g), kiselinskog broja (0.55 mgKOH/g) i procenat slobodnih masnih kiselina (0.37% SMK). Sadržaj nezasićenih masnih kiselina bio je 97.5% u odnosu na ukupne masne kiseline. Analiza sastava masnih kiselina pokazala je da je najzastupljenija ricinoleinska kiselina (85.19%), dok su u sastavu nađene i linoleinska, oleinska, palmitinska i stearinska kiselina (5.45%, 6.40%, 1.30% i 1.66%, respektivno). Naši rezultati analize ricinusovog ulja ukazuju na potencijal i značaj u kozmetičkoj, farmaceutskoj, hemijskoj i ostalim industrijama.

Ključne riječi: ricinusovo ulje, fizičko-hemijske karakteristike, masne kiseline, gasna hromatografija

### UVOD

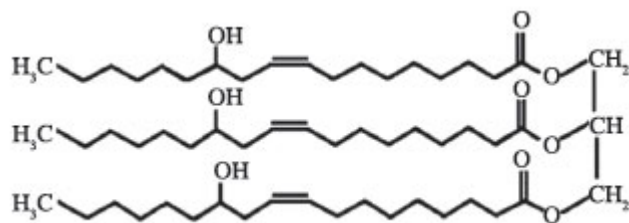
Ricinusovo ulje se dobija iz sjemena biljke ricinus (*Ricinus communis* L.) hladnim presovanjem, nerastvorno je i otporno na vodu. Glavni konstituenti ulja su triacilgliceroli ricinolne, stearinske, dihidroksi stearinske, oleinske i linoleinske kiseline što je prikazano na Slici 1,[1-3].



Slika 1. Glavni strukturni konstituentiricinusovog ulja  
Figure 1. The main strucure constituents of castor oil

Ricinusovo ulje sadrži jedinstvenu i rijetku hidroksi masnu kiselinu, ricinolensku kiselinu (Slika 2), koja je strukturno *cis*-12-hidroksi-oktadeka-9-enska kiselina (hidroksilna masna kiselina sa C18

atoma i jednom dvostrukom vezom) [4-6]. Zbog ricinolenske kiseline ovo ulje ima drugačije fizičko-hemijske karakteristike i profil masnih kiselina u odnosu na druga prirodna ulja i čini ga primjenjivim u različite svrhe, od medicinskih i farmaceutskih do industrijskih primjena. Ricinusovo ulje sadrži čak 90% ricinolenske kiseline i vjeruje se da je baš zbog nje ricinusovo ulje toliko ljekovito jer se ova kiselina pokazala vrlo djelotvornom protiv gljivica, plijesni, virusa, parazita i bakterija [7, 8].



Slika 2. Struktura molekule ricinoleinske kiseline  
Figure 2. Structure of ricinoleic acid molecule

Ekstrahirano ricinusovo ulje je veoma konzistentne viskoznosti i ne mrzne čak ni pri veoma niskim temperaturama što ga čini idealnim lubrikatnim uljem u raznim industrijama [9]. Iako sadrži ricin jedan od najjačih otrova na svijetu, ricinusovo ulje nije otrovno nego vrijedan prirodni lijek koji se koristi za sveopštu dobrobit organizma [10, 11]. Ricinusovo ulje se već dugo primjenjuje kod: išijasa, ćelavosti, artritisa, slabe cirkulacije, zatvora, tumora dojke, mioma i cista, bradavica, bronhitisa i prehlade, autoimunih poremećaja, Parkinsonove bolesti, epilepsije, multiple skleroze i cerebralne paralize. Posebno je značajna primjena ovog ulja kod osoba koje su bile podvrgnute rentgenskim ispitivanjima i zračenju. Takođe, u medicinske svrhe, ricinusovo ulje se dodaje u proizvode za obnavljanje kose [12] i za proizvodnju specijalnih sapuna, a alkoholni ekstrakti ricinusovog ulja koriste se zbog svojih antiinflamatornih i antimikrobnih svojstava (naročito protiv patogenih bakterija).

Rafinacijom i obradom krekanjem nakon destilacije parom dobijaju se C7 i C11 proizvodi koji su našli primjenu u proizvodnji parfema i poliamidnom materijalu (Rilsan) čije soli imaju antigljivična svojstva [13-15]. Sadržaj trasilglicerola i drugih masnih kiselina (palmitinske, stearinske i linolne) čini ricinusovo ulje korisnim u tekstilnoj industriji (finalna obrada pamučnih i lanenih materijala), industriji boja i mastila a posebno za bojenje u tekstilnoj industriji kao tzv. Tursko crveno ulje (sulfonirano ricinusovo ulje) [16-19].

Cilj ovog rada je analiza fizičko-hemijskih karakteristika i analiza sastava masnih kiselina u ricinusovom ulju i da se ukaže na njegov potencijal i značaj upotrebe u proizvodnji kozmetičkih sredstava, farmaceutskoj i drugim granama industrije.

## MATERIJAL I METODE RADA

### Materijal

#### Hemikalije:

- Ricinusovo ulje *BP.Ph.Eur.Medvrtovi za Portorož-Slovenija* Lex d.o.o.
- Reagensi i rastvori - čistoće p.a.
- Standardi FAMES, RESTEK

Metil laurat = 0,00984 mg/ml	(C <sub>12:0</sub> )
Metil tridekanoat = 0,021995 mg/ml	(C <sub>13:0</sub> )
Metil miristat = 0,007310 mg/ml	(C <sub>14:0</sub> )
Metil palmitat = 0,00995 mg/ml	(C <sub>16:0</sub> )
Metil palmitoleat = 0,00904 mg/ml	(C <sub>9-16:1</sub> ) <sub>cis</sub>
Metil oleat = 0,05425 mg/ml	(C <sub>9-18:1</sub> ) <sub>cis</sub>
Metil pentadekanoat (interni standard) = 0,4081 mg/ml	(C <sub>15:0</sub> )
Metil stearat = 0,05545 mg/ml	(C <sub>18:0</sub> )
Metil ricinoelat = 0,89775 mg/ml	(C <sub>12 hydroxy-18:1</sub> ) <sub>cis</sub>
Metil linoleat = 0,07845 mg/ml	(C <sub>9,12-18:2</sub> ) <sub>cis,cis</sub>
Metil eikosenoat = 0,007266 mg/ml	(C <sub>11-20:1</sub> )

#### **Aparatura:**

- Gasni hromatograf (Shimadzu GC/MS-QP5000)
- kapilarna kolona OPTIMA 240

Karakteristike kapilarne kolone OPTIMA 240

- maksimalna temperatura za izotermiski rad 260<sup>0</sup>C. Maksimalna temperatura za kratku izotermisku analizu u temperaturnom programu 280<sup>0</sup>C
- visoko polarna kolona
- preporuča se za FAMES i dioksine i nema sličnu fazu
- pH-metar (Mettler Toledo)
- Abbeov refraktometar

#### **Metode**

Za određivanje fizičkih i hemijskih svojstava ricinusovog ulja primjenjene su standardne referentne metode određivanja masti i ulja [20-21].

Sastav masnih kiselina određen je gasnom hromatografijom uz masenu spektrometriju kao detektor. Kvalitativna i kvantitativna analiza za profil masnih kiselina u analiziranom ricinusovom ulju urađena je nakon prevođenja masnih kiselina prisutnih u ulju u odgovarajuće metilne estere masnih kiselina (fatty acid methyl esters, FAMES) metodom transesterifikacije uz baznu katalizu [22-24].

## REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivano ricinusovo ulje bilo je bistra, viskozna tečnost, žutozelene boje, karakterističnog mirisa i ukusa. Sastav ricinusovog ulja (prema European Pharmacopoeia [25], Tabela 1) je slijedeći:

Tabela 1. Fizičko-hemijske konstante ricinusovog ulja(literaturni podaci)

Table 1. Physico-chemical characteristic of castrol oil (literature)

Fizička konstanta	Ricinusovo ulje ( <i>Ricini oleum</i> )
Specifična težina, 20 <sub>25</sub>	0,9610 g cm <sup>-3</sup>
Index refrakcije, n <sub>D</sub>	1,4770
Kiselinski broj, mg KOH/50 g	0,4-4,0
Jodni broj, mg I <sub>2</sub> /50 g ulja	85,5
Saponifikacioni broj, mg KOH/100 g	180,3
Slobodne masne kiseline	0,3-0,7
t.t.	-18,0 °C

Fizičko-hemijske konstante ispitivanog ricinusovog ulja prikazane su u Tabeli 2.

Tabela 2. Fizičko-hemijske konstante ricinusovog ulja (ispitivano)

Table 2. Physico-chemical characteristic of castrol oil(investigated)

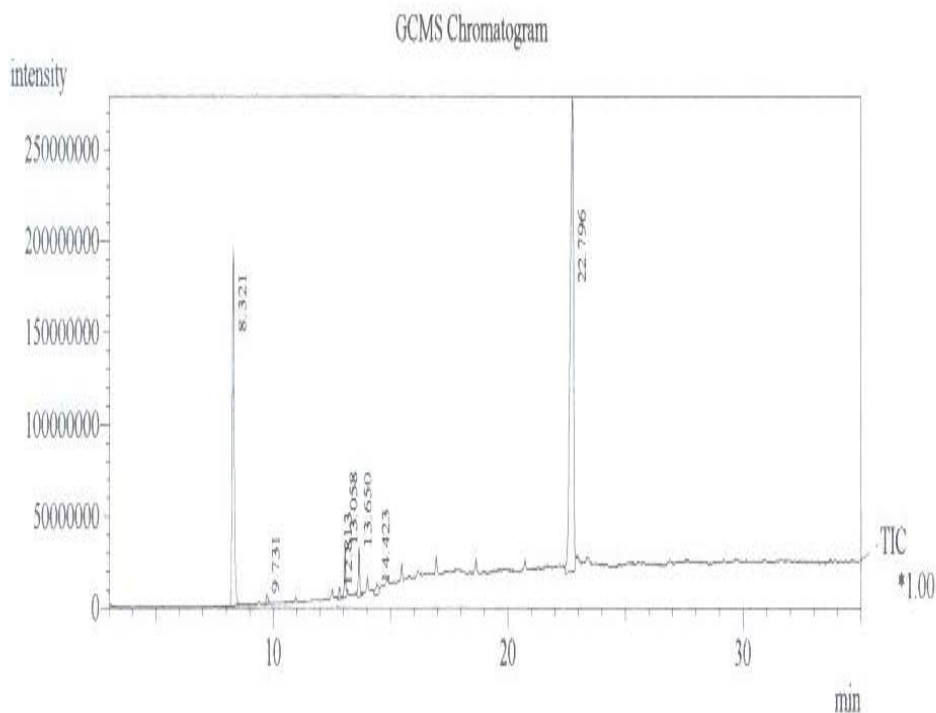
Fizička konstanta	Ricinusovo ulje
Specifična težina	0,9601 g cm <sup>-3</sup>
Index refrakcije, n <sub>D</sub>	1,4780
Kiselinski broj, mg KOH/100 g	0,55
Jodni broj, mgI <sub>2</sub> /50 g ulja	49,85
Saponifikacioni broj, mg KOH/100 g	192,8065
Slobodne masne kiseline	0,37
Molekulska masa	291,0172 g mol <sup>-1</sup>
pH vrijednost	6,00

Specifična težina analiziranog ricinusovog ulja ista je kao i vrijednost za ovo ulje prema European

Pharmacopoea i ostalim literaturnim podacima. Indeks refrakcije odgovara vrijednostima u drugim studijama a pokazuje nivo zasićenosti i sadržaj slobodni masnih kiselina (SMK) što je parametar za zapaljivost ulja. Vrijednost pH (6,00) koji je kao i u radovima drugih autora i uz nađeni procentni sastav SMK (0,37%) čini ovo ulje korisnim i primjenjivim za proizvodnju sapuna i industrijsku upotrebu. Saponifikacioni broj (192,8065) obzirom da je dobivena viša vrijednost u odnosu na druge studije, potvrđuje i čini ovo ulje korisnom sirovinom u proizvodnji sapuna i kozmetičkoj industriji. Jodni broj kao mjera stepena nezasićenosti ulja ili masti koji je iznosio 49,85 ukazuje na činjenicu da je ovo ulje ne-sušivo ulje i da se može koristiti kao dobar lubrikant, posebno u kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji. Kako je vrijednost jodnog broja <100 analizirano ricinusovo ulje je pogodno za proizvodnju sapuna [26, 27].

Profil masnih kiselina ricinusovog ulja dobiven je primjenom gasne hromatografije uz spektrometriju masa kao detektor a sastav masnih kiselina je određen prevođenjem masnih kiselina u ulju u korespondentne metilne estere (FAMES) [28-30].

Separacija smjese FAMES provedena je na GC-MS QP plus Shimadzu Japan instrument na visoko polarnoj kapilarnoj koloni Restekorp OPTIMA 240<sup>®</sup> (30mx0,25mm id.x0,50µm df). Hromatogram smjese FAMES prikazan je na Slici 3. Uslovi hromatografske analize bili su slijedeći: temperaturni program 180<sup>°</sup>C (držana 2 min) i split rate od 5.0 sa temperaturom od 250<sup>°</sup>C (držano 19 min). Temperatura injektora iznosila je 280<sup>°</sup>C a split ratio 54, gas nosač helijum sa protokom od 0,4ml/min i ukupnim protokom kroz kolonu od 20kPa, dok je temperatura interface-a (MS detektora) iznosila 280<sup>°</sup>C. Vrijeme analize bilo je 35 minuta.



Slika 3. Tipični hromatogram smjese FAMES ricinusovog ulja  
Figure 3. Typical chromatogram of mixture of FAMES castrol oil

Identifikacija pikova i kvantitativna analiza je urađena poređenjem retencionih vremena sa referentnim standardima pojedinačnih FAMES i integriranjem površina pojedinačnih pikova koji odgovaraju sadržaju masnih kiselina prisutnih u ulju.

Sastav i sadržaj pojedinačnih masnih kiselina dat je u Tabelama 3 (litaraturni podaci) i 4 (analizirano).

Tabela 3. Sastav masnih kiselina (literatura)  
Table 3. The composition of fatty acids (literature)

Zasićene masne kiseline	Sadržaj (u %) ukupni	Nezasićene masne kiseline	Sadržaj (u %)
<i>Laurinska kiselina</i>	2,5	<i>Oleinska kiselina</i>	7,4
<i>Miristinska kiselina</i>		<i>Linoleinska kiselina</i>	3,1
<i>Palmitinska kiselina</i>		<i>Ricinoeinska kiselina</i>	87,0
<i>Stearinska kiselina</i>			

Tabela 4. Sastav masnih kiselina (ispitivano)  
Table 4. The composition of fatty acids (investigated)

Zasićene masne kiseline	Sadržaj (u %)	Nezasićene masne kiseline	Sadržaj (u %)
<i>Palmitinska kiselina</i>	1,30	<i>Oleinska kiselina</i>	6,40
<i>Stearinska kiselina</i>	1,66	<i>Linolna kiselina</i>	5,45
		<i>Ricinolna kiselina</i>	85,19

Očekivano najveći sadržaj utvrđen je i dobiven za ricinoleinsku kiselinu (85,19%), oleinsku (6,40%), linoleinsku kiselinu (5,45%) dok je sadržaj zasićenih kiselina palmitinske i stearinske kiseline iznosio 1,30% i 1,66%, respektivno.

Ukupni sadržaj nezasićenih masnih kiselina (97,04%) pokazuje da je ulje primjenjivo kao lubrikant, i dobra osnova za kozmetičke preparate i ostala sredstva za njegu. Sadržaj ukupnih nezasićenih masnih kiselina zavisi od mjesta uzgoja biljke ricinus i genotipa ricinusovog ulja odnosno klimatskih uslova, okoline, zemljišta, načina uzgoja i vremena branja što jako utiče na kvalitet zrna (sjemena) [31, 32].

Na kvalitet ricinusovog ulja, njegove fizičko-hemijske karakteristike i sastav masnih kiselina utiču brojni faktori a prije svega nedozrelost zrna i loši uslovi skaldištenja. Visoke vrijednosti za specifičnu težinu i viskoznost ricinusovog ulja u odnosu na druga prirodna ulja uslovljene su strukturom i sastavom masnih kiselina. U sastavu ricinusovog ulja je prisutna rijetka hidroksi kiselina (ricinoleinska) i sa jednom dvostrukom vezom čini ovo ulje drugačijim u odnosu na druga biljna ulja i veoma viskoznom zahvaljujući prisustvu vodonične veze između molekula ricinoleinske kiseline [33-35]. Osim toga na profil i sastav masnih kiselina u ricinusovom ulju jako utiču klimatski (temperatura, vlažnost, sastav tla, itd.) i geografski uslovi.

## ZAKLJUČCI

U ovom radu određene su fizičko-hemijske karakteristike, sastav i profil masnih kiselina u ricinusovom ulju. Dobiveni rezultati ukazuju da ricinusovo ulje ima veliki potencijal i značajnu ulogu za primjenu u farmaceutskoj i kozmetičkoj industriji, tekstilnoj industriji, hemijskoj i drugim

industrijskim granama.

## ZAHVALA

Ovim radom autor želi iskazati svoju duboku zahvalnost i poštovanje prema *prof.dr Boži Banjaninu*, sa kojim je bilo čast i zadovoljstvo sarađivati a koji nažalost nije više sa nama.

## LITERATURA

1. Mutlu, H., Meier, M.A.R. Castor Oil as a Renewable Resource for the Chemical Industry. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112 (2010), 10 – 30
2. Ogoniyi, D.S. Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material. *Bioresource Technology*, 97 (2006), 1086 – 1091
3. Dave, G. *Castor Oil and Its Chemistry*. G.R.O'Shea Company, Itasca, Illinois, USA. (2002)
4. Boyle, M.A. and Anderson, D. Fatty Acid Composition of Fats and Oils. *Personal Nutrition*, 6th Ed., Thomson/Wadsworth. (2007)
5. Bagali, S. S., Binna, K. V., Anita, M. V., Paramjeet, K. B. Optimization and Characterization of Castor Seed Oil. *Leonardo Journal of Sciences*; 17 (2010), 59-7
6. Yusuf, A.K., Mamza, P.A.P., Ahmed, A.S., Agunwa, U. Extraction and characterization of castor seed oil from wild *Ricinus communis* Linn. *International Journal of Science, Environment and Technology*, 4(5) (2015), 1392 – 1404
7. Foglia, T.A., Jones, K.C. and Sonnet, P.E. Selectivity of Lipases: Isolation of Fatty Acids from Castor, Coriander and Meadowfoam Oils. *European Journal of Lipid Science Technology*; 102(10) (2000), 612-617
8. Attrapadung, S., Yoshida, J., Kimura, K., Mizunuma, M., Miyakawa, T., Thanomsab, B.W. Identification of ricinoleic acid as an inhibitor of  $Ca^{2+}$  signal-mediated cell-cycle regulation in budding yeast. *FEMS Yeast Res*; **10** (2010), 38–43
9. Nangbes, J. G., Nvau, J. B., Buba, W. M., Zukdimma, A. N. Extraction and Characterization of Castor (*Ricinus Communis*) Seed Oil. *The International Journal Of Engineering And Science*, 2(9) (2013), 105-109
10. Sule, M.I. and Sani, U.M. Isolation of Ricinine from Methanol Extracts of Three Different Seed Varieties of *Ricinus communis* Linn (Euphorbiaceae). *Nigerian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 7(1) (2008), 114 -118.
11. European Food Safety Authority. Ricin (from *Ricinus communis*) as undesirable substances in animal feed. Scientific Opinion of the Panel on Contaminants in the Food Chain. *The EFSA Journal*; 726 (2008), 9-38
12. Warra, A.A. Castor Seed Oil and its Potential Cosmetic Application. *Equity J. Sci. Technol*; 1(1) (2013), 82-85
13. Abigotun, A., Alademeyin, O. and Oloye, D. Extraction and Characterization of Castor Seed Oil. *Internet Journal of Nutrition and Wellness*; 8 (2009), 1-3
14. Borugaddaa, V.B., Gouda, V.V. Epoxidation of castor oil fatty acid methyl esters (COFAME) as a lubricant base stock using heterogeneous ion-exchange resin(IR-120) as a catalyst. *Energy Procedia*, 54 ( 2014 ), 75 – 84
15. Isah, A.G. Production of Detergent from Castor Oil. *Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies*; 9 (2006), 153-160
16. Mabrouk, S.T. Making Useable, Quality Opaque or Transparent Soap. *J. Chem. Edu.*; 82(10) (2005), 1534-1537
17. Kostik, V., Memeti, S. And Bauer, B. Fatty Acid Composition of Edible Oils and Fats. *Journal of Hygienic Engineering and Design*; 4 (2013), 112-116.
18. Kyari, M.Z. Extraction and Characterization of Seed Oils. *International Agrophysics*; 22 (2008), 139-142.



19. Aluyor, E.O. and Ori-Jesu, M. The Use of Antioxidants in Vegetable Oils—A Review. *African Journal of Biotechnology*; 7 (2008), 4836-4842
20. BAS EN ISO 6800, 2013
21. AOCS (2009): *Official Methods and Recommended Practice of the AOCS*, 6th Edition. American Oil Chemists Society, Campaign, IL., USA
22. Warra, A.A., Wawata, I.G., Umar, R.A. and Gunu, S.Y. Extraction of Oil from Castor Beans using nhexane:Chemical Analysis and Transparent Soap Preparation. *World Research Journal of Chemistry*; 1(2) (2013), 039-041
23. Arsenijević, S.: *Organska hemija*, Naučna knjiga Beograd, Beograd (1997) str.415-417.
24. Fessenden, R.J. and J. Fessenden.: *Organic chemistry*, Brooks Cole Publishing, Monterey (1986) pp.633, 649-651, 934-940.
25. European Pharmacopoeia, (1999), 359-1257.
26. Jumat, S., Dina, A.M.N., Nazrizawati, A.T., Mohd, F.M.Y., Noraishah, A. Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Malaysian castor Bean *Ricinus communis* L. Seed Oil. *Sains Malaysiana*; 39(5) (2010), 761–764
27. Salimon, J., Noor, D.A.M., Nazrizawati, A.T., Firdaus, M.Y.M., Noraishah, A. Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties of Malaysian Castor Bean (*Ricinus communis*) Seed Oil. *Sains Malaysiana*, 39 (2010), 761 – 764
28. Omari, A., Mgani, Q.A., Mubofu, E. B. Fatty acid profile and physico-chemical parameters of Castor oils in Tanzania. *Green and Sustainable Chemistry*, 5 (2015), 154 – 163
29. Warra A.A. Physico-chemical and GC/MS analysis of castor bean (*Ricinus communis* L.) seed oil. *Chemistry and Materials Research*, 7(2) (2015), 56 – 60
30. Akpan, U.G., Jimoh, A., and Mohammed, A.D. Extraction, Characterization and Modification of Castor Seed Oil. *Leonardo Journal of Sciences*; 8 (2006), 43-52
31. Alirezalu, A., Farhadi, N., Shirzad, H., and Hazarti, S. The Effect of Climatic Factors on the Production and Quality of Castor Oil. *Nature and Science*; 9(4) (2011), 15-19.
32. Annongu, A.A., and Joseph, J.K. Proximate Analysis Of Castor Seeds And Cake. *Journal of Applied Science and Environmental Management*; 12(1) (2008), 39 – 41
33. Bello, E.I. and Anjorin, S.A. Fatty Acid Compositions of Six Nigeria's Vegetable Oils and Their Methyl Esters. *Research Journal in Engineering and Applied Sciences*; 1(3) (2012), 166-170.
34. ICOA (2013): *Castor Oil Chemistry, Its Derivatives and Their Application*. Technical Bulletin No. 2. International Castor Oil Association, USA
35. Warra, A.A. Physico-chemical and GC/MS Analysis of Wild Castor (*Ricinus communis* L.) Seed Oil. *App. Sci. Report*; 9(3) (2015), 123-128

## **ANALYSIS OF PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES AND THE COMPOSITION OF FATTY ACIDS IN CASTOR OIL (*Ricini oleum*)**

Šaćira Mandal

Department of Natural Sciences in Pharmacy, Faculty of Pharmacy, University of Sarajevo, Zmaja od Bosne 8 ,  
shakira.mandal@gmail.com

Castor oil (*Ricini oleum*) has been applied in chemicals, pharmaceuticals, cosmetics and other industries as a raw materials or as their derivatives. Physico-chemical properties of castor oil were performed according to standard methods for analysis of fat and oils, while fatty acids (FAs) composition was done by used gas chromatography. The results showed physico-chemical properties of castor oil including iodine value (49.85 mgI<sub>2</sub>/g), saponification value (192.81 mgKOH/g), acid value (0.55 mgKOH/g) and free fatty acids percentage (0.37% FFA). The unsaturated FAs content were 97.04% of the total fatty acids composition. Analysis of FAs composition showed that most abundant fatty acid were ricinoleic acid (85.19%) while content of other FAs as percentages of linoleic (5.45), oleic (6.40), palmitic (1.30), stearic acids (1.66) was found. Our results of analysis of castor oil showed the potential and relevance in cosmetics, pharmaceuticals, chemicals and other industries.

Key words: castor oil, physico-chemical characteristics, fatty acid, gas chromatography

## ANTIOKSIDATIVNA AKTIVNOST U VODENIM INFUZIJAMA RAZLIČITIH BILJNIH MJEŠAVINA

**Naučni rad**

\*Amra Selimović<sup>1</sup>, Amel Selimović<sup>1</sup>, Halid Junuzović<sup>1</sup>, Aida Salkić<sup>2</sup>, Selma Sarajlić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, amra.selimovic@untz.ba

<sup>2</sup>Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Tuzli

Budući da se savremeni način života povezuje s neadekvatnom prehranom, sve veći interes potrošača usmjeren je na funkcionalne prehrambene proizvode među kojima vodene infuzije različitih biljnih mješavina zauzimaju važnu ulogu.

Cilj ovog rada bio je ispitati nove formulacije čajnih mješavina baziranih na upotrebi tradicionalnih ljekovitih biljaka (list matičnjaka, cvijet kamilice, korijen zečijeg trna). Pripremljeno je devet čajnih mješavina na kojima su provedene analize u cilju karakterizacije biološke aktivnosti (određivanje antioksidativnog kapaciteta, DPPH i FRAP metodama), kao i ukupnog sadržaja fenola, flavonoida i neflavonoida spektrofotometrijski, metodom po Folin-Ciocalteu.

Za potrebe istraživanja korištene su slijedeće čajne mješavine: čaj za regulaciju pritiska, čaj za bolji san, čaj za ublažavanje migrene, vlašićki čaj, čaj za gljivične infekcije usne šupljine, čaj za urinarne infekcije, čaj „Acne stop“, čaj za probleme sa jetrom i čaj za snižavanje povišenog holesterola. Nabolju antioksidativnu aktivnost imala je infuzija čaja kod gljivičnog oboljenja usne šupljine ( $5703 \pm 36,22 \mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{L}$ , FRAP metodom), kao i najveći sadržaj fenola ( $23,91 \pm 0,81 \text{ mg GAE/g}$  čajne mješavine, metodom po Folin-Ciocalteu).

S obzirom na raznolikost korištenih prirodnih sirovina i kompleksnost sastava, sve čajne formulacije bogat su izvor bioaktivnih spojeva sa izraženom biološkom aktivnosti. Inovativne biljne infuzije pokazuju zavidan antioksidativni kapacitet, te predstavljaju poželjne funkcionalne proizvode pogodne za konzumaciju potrošača svih dobnih skupina, upotpunjujući njihov dnevni unos visokovrijednih nutrijenata.

**Ključne riječi:** čajne mješavine, biljne infuzije, fenolni spojevi, antioksidativni kapacitet

### UVOD

Čaj je jedno od najpopularnijih i najviše konzumiranih pića u svijetu, o čemu govori i podatak da se dnevno popije oko 18 do 20 milijardi šolja čaja [1,2,3]. Bogat je posebno fenolima kao što su katehin, epikatehin, epigalokatehin, epikatehin galat. Fenoli u čaju imaju visoku aktivnost radikalnog vezivanja. Zbog svoje radikalne aktivnosti deaktiviranja čini ih izvrsnim antioksidansima [4]. Hrana bogata antioksidansima igra važnu ulogu u prevenciji mnogih bolesti. Stoga u biljci prisutni antioksidansi [5,6] i njihovi derivati [7] imaju posebnu pozornost. Veliki broj fenolnih spojeva prisutnih u hrani, povrću, voću, bilju i začinima pokazuju da imaju dobra antioksidativna svojstva. Ljekovito bilje se koristi u ishrani kao začim, za pripremu čajnih mješavina, kao i u medicinske svrhe za izradu fitopreparata. U ekstraktima ljekovitog bilja utvrđeno je prisustvo fenolnih kiselina, flavonoida, katehina, tokoferola, tanina, terpena i drugih bioaktivnih jedinjenja [8]. Bioaktivni proizvodi iz biljnih sirovina, poznati kao prirodni izolati ili prirodne biohemikalije, imaju sve veću primjenu u proizvodnji lijekova, kozmetičkih i prehrambenih proizvoda ili kao prekursori u sintezi novih proizvoda sa specifičnim bioaktivnim svojstvima [9]. Biljne infuzije imaju dugu tradiciju primjene u narodnoj medicini i postaju sve značajniji funkcionalni napitci konzumacijom kojih na jednostavan način organizmu osiguravamo prijeko

potrebne nutrijente. Pripremaju se ekstrakcijom uglavnom osušenog i usitnjenog bilja kipućom vodom kroz 10 do 30 minuta. Istraživanja provedena na velikom broju raznog ljekovitog bilja pokazala su da imaju antioksidacijsko, antimikrobno, protuupalno, antikancerogeno i antitumogeno djelovanje na probavni sistem koje je povezano s udjelom fenolnih spojeva u njihovom sastavu.

## MATERIJAL I METODE

### *Biljni materijal*

U ovom radu korišteno je 9 čajnih mješavina različitog sastava i primjene. Mješavine su pripravljene u apoteci „Galen Plant“ (Tuzla, BiH), po originalnoj recepturi, a bazirane su na tradicionalnim ljekovitim biljkama (*Chamomillae flos*, *Melissae folium*, *Lavandulae flos*, *Hyperici herba*, *Crataegi flos*, *Millefoliae herba*, *Ononidis radix* i dr.). Jedna od čajnih mješavina je komercijalni, „Pharmamed“-ov (Travnik, BiH) proizvod (tabela 1).

Tabela 1. Čajne mješavine korištene u eksperimentalnom radu

Table 1. Tea mixture used in experimental work

Oznaka čajne mješavine/ Index of tea mixture	Naziv i svrha čajne mješavine / Name and purpose of tea mixture	Proizvođač / Manufacturer
A	Čaj za regulaciju pritiska	„Galen Plant“
B	Čaj za bolji san	„Galen Plant“
C	Čaj za ublažavanje migrene	„Galen Plant“
D	Vlašički čaj	„Pharmamed“
E	Čaj kod gljivičnog oboljenja usne šupljine	„Galen Plant“
F	Čaj kod urinarnih infekcija	„Galen Plant“
G	Čaj acne stop	„Galen Plant“
H	Čaj kod problema sa jetrom	„Galen Plant“
I	Čaj za snižavanje povišenog holesterola	„Galen Plant“

### *Priprema biljnih infuzija*

Biljne infuzije pripremljene su prelijevanjem 200 ml ključale vode preko 3 g čajne mješavine. Početna temperatura dodane vode bila je 98°C. Infuzije su ostavljene da stoje 30 minuta na sobnoj temperaturi, bez dodatnog grijanja. Uzorci infuzija su filtrirani, a dobiveni filtrati su dalje korišteni za određivanje ukupnih fenola i antioksidativne aktivnosti.

### *Reagensi i hemikalije*

Galna kiselina (Merck, Njemačka); Folin-Ciocalteu reagens; 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazin (TPTZ) reagens, 10 mmol/L u 40 mmol/L HCL; 0,5 mM rastvor 2,2-difenil-1-pikrilhidrazil radikala (DPPH) (Sigma-Aldrich, Njemačka); 40 mmol/L HCL; FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, 20 mmol/L; FRAP reagens; standardni rastvor FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O; natrijev karbonat; metanol 99,8%; HCl 37%; formaldehid 36%; acetatni pufer pH=3,6, 300 mmol/L.

### *Određivanje sadržaja ukupnih fenola*

Koncentracija ukupnih fenola (TP) određena je korištenjem Folin-Ciocalteu reagensa [10]. Svakom uzorku (0,25 ml) dodano je 15 ml destilovane vode i 1,25 ml Folin-Ciocalteu reagensa, a nakon

jedne minute dodano je 3,75 ml 7,5% rastvora natrijeva karbonata. Reakciona smjesa je inkubirana 90 minuta na sobnoj temperaturi, nakon čega je očitana apsorbance pri 765 nm na UV/VIS spektrofotometru (UV mini 1240, Shimadzu) uz slijepu probu (0,25 ml + 1,25 ml Folin Ciocalteu reagensa + 3,75 ml 7,5% rastvora  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Na osnovu vrijednosti apsorbance, koncentracija ukupnih fenola izračunata je iz izraza za linearnu ovisnost ( $y = 0,0022x - 0,0087$ ;  $R^2 = 0,9948$ ), dobivenog konstruisanjem baždarnog pravca. Rezultati su izraženi kao ekvivalent galne kiseline (GA) odnosno kao mg GA/ g čajne mješavine. Mjerenja su rađena u tri ponavljanja. Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost  $\pm$  standardna devijacija (SD).

Za izradu baždarnog pravca korištena je galna kiselina. Iz standardnog rastvora galne kiseline (0,05 g/100 ml) razrijeđenjem je u tikvicama pripremljena serija rastvora standarda masenih koncentracija u opsegu 50-250  $\mu\text{g/ml}$ . Za rastvore navedenih koncentracija izmjerene su apsorbance na spektrofotometru pri talasnoj dužini 765 nm, na osnovu kojih je konstruisan baždarni pravac ovisnosti apsorbance o koncentraciji galne kiseline.

### ***Određivanje udjela ukupnih neflavonoida i ukupnih flavonoida***

Za taloženje flavonoidnih spojeva primjenjuje se formaldehid koji reaguje sa C-6 ili C-8 na 5,7-dihidroksi flavonoidu stvarajući metilol derivate koji dalje reaguju s drugim flavonoidnim spojevima također na C-6 ili C-8 položaju. Kondenzirane molekule nastale ovom reakcijom uklanjaju se filtriranjem, a ostatak neflavonoidnih fenola određuje se prema metodi za ukupne fenole.

U 10 ml profiltrirane infuzije dodano je 5 ml 1:4 HCl i 2,5 ml formaldehid rastvora (2,08 ml 36% formaldehida u 100 ml destilovane vode). Nakon 24 sata istaloženi flavonoidi su izdvojeni filtriranjem uzoraka. U filtratima su određeni ukupni neflavonoidi prema postupku određivanja ukupnih fenola [10]. Udio ukupnih flavonoida izračunava se kao razlika udjela prethodno određenih fenola i ukupnih neflavonoida prema formuli:

$$\text{Ukupni flavonoidi} = \text{ukupni fenoli} - \text{ukupni neflavonoidi}$$

(mg flavonoida kao ekvivalent galne kiseline/g čajne mješavine)

### ***FRAP-test***

FRAP test je prvobitno razvijen za određivanje sadržaja redukujućih supstanci u krvnoj plazmi, ali je kasnije našao primjenu i za određivanje antioksidativnog kapaciteta biljnih ekstrakata. Doniranjem elektrona od strane antioksidanta dolazi do redukcije kompleksa feri-tripiridiltriazina [ $\text{Fe}^{3+}$ -TPTZ] do intezivnog plavog kompleksa ferotripiridiltriazina [ $\text{Fe}^{2+}$ -TPTZ] pri malim pH vrijednostima. Reakcija se spektrofotometrijski prati na 593 nm (maksimum apsorpcije redukcionog proizvoda). Za određivanje antioksidativne aktivnosti dobijenih vodenih infuzija različitih biljnih mješavina korišten je FRAP test po metodi Benzie-a i Strain-a sa određenim modifikacijama [11].

**Baždarni pravac.** FRAP reagens pripremljen je miješanjem acetatnog pufera (300 mmol/L, pH=3,6), TPTZ reagensa (10 mmol/L u 40 mmol/L HCl) i  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (20 mmol/L) u odnosu 10:1:1. U 6 epruveta odmjereno je po 3 ml FRAP reagensa i dodano po 0,1 ml standardog rastvora  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  koncentracije 50-300  $\mu\text{mol/L}$ . Apsorbance je praćena na 593 nm u odnosu na slijepu probu (3 ml FRAP reagensa i 0,1 ml vode). Baždarni pravac je konstruisan na osnovu dobijenih vrijednosti apsorbanci i poznatih koncentracija  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ .

Antioksidativna aktivnost uzorka određena je tako da je u epruvetu dodano 0,1 ml vodene infuzije i 3 ml FRAP reagensa. Nakon 30 minuta inkubacije na sobnoj temperaturi apsorbance je mjerena kod 593 nm uz slijepu probu. Iz jednačine baždarnog pravca ( $y=0,003x + 0,0135$ ;  $R^2=0,9996$ ), određena je koncentracija  $\text{Fe}^{2+}$  ( $\mu\text{mol/L}$ ) u uzorku. Antioksidativna aktivnost (FRAP vrijednost) ispitivanih uzoraka, izražena je kao  $\mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{L}$  infuzije.

**DPPH-test**

DPPH metoda se zasniva na ispitivanju sposobnosti antioksidanasa da neutrališu DPPH-radikal. DPPH- radikal pod uticajem redukujućih agenasa mijenja boju od ljubičaste do žute od nastalog stabilnog dijamagnetičnog molekula hidrazina. Procenat promjene boje se prati spektrofotometrijski na talasnoj dužini od 517 nm [12, 13].

Antioksidativna aktivnost na DPPH radikale, određena je prema modifikovanoj metodi opisanoj u radu Hung i saradnici [14]. U 8 epruveta je odmjereno od 0,05 - 0,80 ml uzorka i dodano metanola do 3 ml. Od ovog razblaženog uzorka uzeto je 0,5 ml i pomiješano sa 2,5 ml radnog rastvora DPPH (0,5 mM razblažen sa metanolom u omjeru 1:3). Rastvor je ostavljen da stoji na tamnom mjestu i nakon 15 minuta izmjerena je apsorbanca na 517 nm u odnosu na slijepu probu (metanol). Kontrolni uzorak pripremljen je miješanjem 0,5 ml metanola i 2,5 ml radnog rastvora DPPH. Procenat inhibicije slobodnih DPPH radikala je izračunat prema jednačini:

$$\% I = \frac{(A_{kontrol} - A_{uzorak})}{A_{kontrol}} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je:

% I = procenat inhibicije DPPH radikala;

$A_{kontrol}$  = apsorbanca kontrolnog uzorka;

$A_{uzorak}$  = apsorbanca uzorka nakon 15 minuta.

Za sve ispitivane uzorke određena je  $IC_{50}$  (mg/mL) vrijednost ( $IC_{50}$  predstavlja koncentraciju ekstrakta koja ostvaruje 50% sniženje koncentracije DPPH-radikala pod izabranim uslovima navedene metode). Na osnovu dobivenih vrijednosti  $IC_{50}$  i koncentracije DPPH radikala u kiveti, za svaki uzorak izračunata je efektivna koncentracija ( $EC_{50}$ ) prema slijedećoj formuli [15]:

$$EC_{50} = \frac{IC_{50}}{[DPPH\cdot]_{t=0}} \quad (2)$$

gdje je:

[DPPH·] - koncentracija DPPH u mjernoj kiveti u vremenu  $t=0$  min (mg/ml)

$IC_{50}$  – masena koncentracija (mg/ml) rastvora antioksidansa pri kojoj je neutralisano 50% prisutnih DPPH radikala.

**REZULTATI I DISKUSIJA**

Fenolni spojevi su sekundarni metaboliti koje sintetiziraju biljke tokom normalnog razvoja i kao odgovor na stresne uvjete kao što su infekcije, oštećenja i UV zračenje. Ti spojevi nastaju u svim dijelovima biljke i predstavljaju vrlo raznovrsnu grupu bioaktivnih spojeva. Fenoli zastupljeni u biljkama dijele se na neflavonoide (fenolne kiseline), odnosno to su derivati hidroksicimetne kiseline (hlorogenska i kafeinska kiselina) i derivati derivati hidroksi benzenove kiseline (galna kiselina i dr.), i flavonoide u koje spadaju: flavoni, flavanoni, flavonoli, flavan-3-oli, flavan-3,4-dioli, antocijani. Ovi spojevi su odgovorni za senzorska svojstva namirnica kao što su okus, astringentnost i boja. Osim toga prisustvo fenolnih spojeva u prehrani je od velikog značaja zbog njihove izražene antioksidativne aktivnosti, prevencije razvoja karcinogeneze i mutageneze [16].

Ukupni fenoli, neflavonoidi i flavonoidi u ispitivanim vodenim infuzijama čajnih mješavina određeni su spektrofotometrijski, a dati rezultati prikazani su tabeli 2. Dobivene vrijednosti sadržaja

ukupnih fenola su se kretale od  $14,25 \pm 0,77$  (uzorak G) do  $23,91 \pm 0,81$  (uzorak B) mg GAE/g čajne mješavine.

Tabela 2. Ukupni fenoli, neflavonoidi i flavonoidi u infuzijama čajnih mješavina  
Table 2. Total phenols, nonflavonoids and flavonoids in tea mixture infusions

mg GAE/g čajne mješavine / mg GAE/g tea mixture			
Čajna mješavina Tea mixture	Ukupni fenoli / Total phenols	Neflavonoidi / Nonflavonoids	Flavonoidi / Flavonoids
A	$16,07 \pm 0,77$	$10,96 \pm 0,96$	$5,11 \pm 0,90$
B	$23,24 \pm 0,59$	$15,98 \pm 0,24$	$7,26 \pm 0,43$
C	$18,00 \pm 0,59$	$15,45 \pm 0,71$	$2,55 \pm 0,65$
D	$20,98 \pm 0,22$	$17,16 \pm 0,62$	$3,82 \pm 0,35$
E	$23,91 \pm 0,81$	$13,47 \pm 0,42$	$10,47 \pm 0,62$
F	$20,74 \pm 0,30$	$11,41 \pm 0,17$	$9,33 \pm 0,22$
G	$14,25 \pm 0,35$	$11,81 \pm 0,23$	$2,43 \pm 0,19$
H	$20,50 \pm 1,53$	$10,26 \pm 0,79$	$10,44 \pm 1,27$
I	$16,81 \pm 0,51$	$12,69 \pm 0,25$	$4,12 \pm 0,39$

Najniži sadržaj ukupnih fenola  $14,25 \pm 0,35$  mg GAE/g čajne mješavine imala je infuzija čajne mješavine ACNE STOP. Najveći sadržaj fenola imali su uzorci E i B ( $23,91 \pm 0,81$  i  $23,24 \pm 0,59$ ), po čemu se značajno razlikuju od ostalih čajnih infuzija. Razlika u ukupnim fenolima između uzoraka D, F i H nije značajna ( $20,98 \pm 0,22$ ;  $20,74 \pm 0,30$  i  $20,50 \pm 1,53$ ). Sadržaj fenola  $< 20$  mg/g čajne mješavine utvrđen je u infuzijama čaja za ublažavanje migrene ( $18,00 \pm 0,59$ ), za snižavanje povišenog holesterola ( $16,81 \pm 0,51$ ) i čaja za regulaciju pritiska ( $16,07 \pm 0,77$ ). Prema sadržaju fenola čajnih mješavina utvrđen je slijedeći redoslijed:  $E = B > D = F = H > C > I > A >> G$ .

Udio flavonoida u infuzijama čajnih mješavina E (Čaj kod gljivičnog oboljenja usne šupljine) i H (Čaj kod problema sa jetrom) bio je približno isti  $10,47 \pm 0,62$  i  $10,44 \pm 1,47$  mg GAE/ g čajne mješavine, što ujedno predstavlja i najveći udio flavonoida. Najmanji udio flavonoida imala je infuzija G (ACNE STOP)  $2,43 \pm 0,35$  mg GAE/ g čajne mješavine. Udio flavonoida u infuzijama ostalih čajnih mješavina kretao se od  $2,55 \pm 0,95$  do  $9,33 \pm 0,32$  mg GAE/ g čajne mješavine: C (Čaj za bolji san)  $< D$  (Vlaškički čaj)  $< I$  (Čaj za snižavanje povišenog holesterola)  $< A$  (Čaj za regulaciju pritiska)  $< B$  (čaj za bolji san)  $< F$  (Čaj kod urinarnih infekcija). Dobiveni rezultati ukazuju da sadržaj flavonoida varira nezavisno o sadržaju ukupnih fenola. Čajne mješavine D i H sadrže neznatno različite koncentracije ukupnih fenola ( $20,98$  mg odnosno  $20,50$  mg GAE), međutim u sadržaju flavonoida postoji značajno velika razlika ( $3,82 \pm 0,35$  i  $10,44 \pm 1,27$ ). Razlika u sadržaju fenola i flavonoida može se objasniti različitim sastavom odnosno različitim proporcionalnim udjelom pojedinačnih biljaka u čajnim mješavinama [17].

Visok sadržaj neflavonoida ( $17,16 \pm 0,62$  mg GAE/g čajne mješavine) u infuziji čajne mješavine D (Vlaškički čaj) može se obrazložiti sastavom ove mješavine: ćubar, majčina dušica, maslačak, glog, parena metvica, timijan, lincura, origano, piskavica, i šumsko voće. Većina navedenih biljaka sadrži etrična ulja koja utiču na ukupan udio neflavonoida u čajnoj mješavini.

Antioksidativna aktivnost analizirana je FRAP metodom na osnovu koje se određuje sposobnost antioksidansa da redukuje  $\text{Fe}^{+3}$  do  $\text{Fe}^{+2}$ . Rezultati su predstavljeni u tabeli 3.

Tabela 3. Antioksidativna aktivnost infuzija čajnih mješavina (FRAP metodom)  
Table 3. Antioxidant activity of infusion tea mixture (FRAP method)

Naziv i svrha čajne mješavine / Name and purpose of tea mixture	Čajna mješavina / Tea mixture	FRAP ( $\mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ )
Čaj za regulaciju pritiska	A	$1733 \pm 176,33$
Čaj za bolji san	B	$4500 \pm 39,22$
Čaj za ublažavanje migrene	C	$3693 \pm 73,02$
Vlašički čaj	D	$2767 \pm 123,99$
Čaj kod gljivičnog oboljenja usne šupljine	E	$5703 \pm 36,20$
Čaj kod urinarnih infekcija	F	$2859 \pm 22,56$
Čaj acne stop	G	$3476 \pm 52,64$
Čaj kod problema sa jetrom	H	$4021 \pm 37,70$
Čaj za snižavanje povišenog holesterola	I	$3959 \pm 34,37$

FRAP vrijednosti su se kretale od  $1733 \pm 176,33$  do  $5703 \pm 36,20 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ . Analizom infuzija 9 različitih čajnih mješavina određeno je da infuzija A (Čaj za regulaciju pritiska) ima najmanji antioksidativni kapacitet čija je FRAP vrijednost  $1733 \pm 176,33 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ . U sastavu ove mješavine je najvećim dijelom zastupljena poljska preslica 30% (*Equiseti herba*) koja prema rezultatima istraživanja Katalinić i saradnika [17] pokazuje FRAP vrijednost  $2222 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ . Sadržaj ostalih biljaka koje imaju veću FRAP vrijednost je manji pa je i njihov antioksidativni doprinos manje izražen. Najveću FRAP vrijednost pokazuje infuzija čajne mješavine E (Čaj kod gljivičnog oboljenja usne šupljine;  $5703 \pm 36,20 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ ). Ova mješavina u svom sastavu ima 60 mas.% lista kadulje (*Salviae folium*) koja prema pomenutom radu Katalinić i saradnika, pokazuje FRAP vrijednost  $7603 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$  na osnovu čega se može zaključiti da analizom infuzije čajne mješavine najveći doprinos u antioksidativnom djelovanju daje upravo ova vrsta biljke. Također, ova čajna mješavina ima i najveći sadržaj antioksinadata (ukupni fenoli i flavonoidi). Slijedeća po antioksidativnoj efikasnosti je infuzija čajne mješavine B (Čaj za bolji san) koja ima FRAP vrijednost  $4500 \pm 39,22 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ . Manja FRAP vrijednost u odnosu na uzorak E može se objasniti većim sadržajem flavonoida iako ova dva uzorka imaju isti sadržaj ukupnih fenola. Infuzije čajnih mješavina H (Čaj kod problema sa jetrom) i I (Čaj za snižavanje povišenog holesterola) pokazuju neznatno različitu FRAP vrijednost ( $4021 \pm 37,70$  i  $3959 \pm 34,37$ ) iako se po sadržaju fenola značajno razlikuju. Ove mješavine u svom sastavu imaju maslačak (*Taraxacum folium*), stolisnik (*Millefolii herba*), paprenu metvicu (*Menthae piperitae folium*) i kamilicu (*Chamomillae flos*) koje također imaju izražene pojedinačne antioksidativne kapacitete. Infuzije 3 čajne mješavine imaju FRAP vrijednost iznad  $3000 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ : infuzija čajne mješavine G (Čaj acne stop), C (Čaj za ublažavanje migrene) i I (Čaj za snižavanje povišenog holesterola). Infuzije čajnih mješavina D (Vlašički čaj) i F (Čaj kod urinarnih infekcija) pokazuju najmanje FRAP vrijednosti ( $< 3000 \mu\text{mol Fe}^{+2}/\text{L}$ ).

Određivanje antioksidativne efikasnosti DPPH metodom zasniva se na praćenju promjena vrijednosti apsorbanse DPPH radikala u prisustvu antioksidansa. Rezultati određivanja DPPH antiradikalne aktivnosti različitih čajnih mješavina su prikazani u tabeli 4.



Tabela 4. Antioksidativna aktivnost infuzija čajnih mješavina (DPPH metoda)  
Table 4. Antioxidant activity of infusion tea mixture (DPPH method)

Čajna mješavina/ Tea mixture	IC <sub>50</sub> (mg/ml)	EC <sub>50</sub> (mg/mg DPPH)
A	0,2875 ± 0,120	5,88
B	0,1980 ± 0,013	4,02
C	0,2485 ± 0,019	5,01
D	0,2785 ± 0,120	5,56
E	0,1690 ± 0,060	3,45
F	0,2245 ± 0,006	4,55
G	0,2120 ± 0,013	4,17
H	0,2230 ± 0,038	4,55
I	0,2250 ± 0,025	4,55

Što je vrijednost IC<sub>50</sub> manja to antioksidans ima veću aktivnost. IC<sub>50</sub> vrijednosti su se kretale od 0,1690 ± 0,060 do 0,2875 ± 0,120 mg čajne mješavine /ml infuzije. Najmanju IC<sub>50</sub> vrijednost (0,1690) imao je uzorak E, što govori da ova čajna mješavina pokazuje najveću sposobnost inhibicije slobodnih radikala. Također, ova čajna mješavina imala je i najveći sadržaj ukupnih fenola i FRAP vrijednost. Najmanju antioksidativnu efikasnost neutralizacije slobodnih radikala imala je infuzija čajne mješavine A (Čaj za regulaciju pritiska) čija je vrijednost IC<sub>50</sub> 0,2875 ± 0,120. Rezultati pokazuju da postoji vrlo mala razlika između IC<sub>50</sub> vrijednosti infuzija čajnih mješavina I (Čaj za snižavanje povišenog holesterola), F (Čaj kod urinarnih infekcija) i H (Čaj kod problema sa jetrom). Poređenjem efektivnih koncentracija (EC<sub>50</sub>) ekstrakta čajnih mješavina utvrđen je slijedeći redoslijed DPPH antioksidativne aktivnosti: A > D >> C > F = H = I > G > B >> E.

## ZAKLJUČAK

Rezultati ovog istraživanja pokazuju odnosno potvrđuju da su neka ljekovita bilja bogat izvor prirodnih antioksidanasa posebno iz skupine fenolnih spojeva. Zbog različitog sadržaja ukupnih fenola, antioksidativni kapacitet značajno se razlikuje među 9 odabranih biljnih infuzija. Osim sadržaja ukupnih fenola za antioksidativnu aktivnost bitan je i udio flavonoida. Čajevi sa istim sadržajem fenola i većim udjelom flavonoida pokazuju i veću antioksidativnu aktivnost. Najjača antioksidativna svojstva mjereno FRAP metodom imali su: infuzija čajne mješavine E (čaj kod gljivičnog oboljenja usne šupljine), infuzija čajne mješavine B (Čaj za bolji san), i infuzija čajne mješavine H (Čaj kod problema sa jetrom).

Najbolji rezultati dobiveni su za infuziju čajne mješavine E (Čaj kod gljivičnog oboljenja usne šupljine): visoka fenolna koncentracija, vrlo visoka FRAP vrijednost (> 20 mg GAE/ g čajne mješavine) kao i niska IC<sub>50</sub> vrijednost. Podaci dobiveni upoređivanjem antioksidativne efikasnosti analiziranih infuzija čajnih mješavina FRAP i DPPH metodom pokazuje da iste vrste biljnih mješavina imaju isti antioksidativni doprinos, što je i potvrđeno da infuzija čajne mješavine E ima najizraženiju antioksidativnu efikasnost između 9 analiziranih različitih čajnih mješavina.

## LITERATURA

- [1] Mondal, T. K., Bhattacharya, A., Laxmikumaran, M., Ahuja, P. S. Recent advances of tea (*Camelia sinensis*) biotechnology. Plant Cell, Tissue and Organ Culture, **76**(3) (2004), 195-254.
- [2] Seenivasan, S., Manikandan, N., Muraleedharan, N. N., Selvasundaram, R.. Heavy metal content of black teas from south India. Food Control, **19**(8) (2008), 746–749.
- [3] Fernandez-Caceres, S., Martin, M. J., Pablos, M., Gonzalez, A. G. Differentiation of tea (*Camellia sinensis*) varieties and their geographical origin according to their metal content. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **49**(10) (2001), 4775– 4779.
- [4] Al-Rejaie, S. S. Effect of Green and Black Teas on Immobilization induced Strees in Male Wistar Albino Rats. International Journal of Pharmacology, **5**(2) (2009), 137-145.
- [5] Karmakar, U. K., Biswas, S. K., Chowdhury, A., Raihan, S. Z., Akbar, M. A., Muhit, M. A. Phitochemical Investigation and Evaluation of Antibacterial and Antioxidant Potentials of Asparagus racemosus. International Journal of Pharmacology, **8**(1) (2012), 53-57.
- [6] Pandey, A., Mishra, A. K., Mishra, A. Antifungal and Antioxidative Potential of Oil and Extract derived from Leaves of IndianSpice Plant Cinnamomum tamala. Cellular and Molecular Biology, **58**(1) (2012), 142-147.
- [7] Pandey, A., Pandey, K. B., Gupta, R. K., Rizvi, S. I. Ferric reducing antiradical and  $\beta$  –carotene bleashing activities of nicotining acid and picolinic bioconjugates of curcumin. Natural Product Communication, **6**(12) (2011), 1877-1880.
- [8] Capasso, F., Gaginella, T. S., Grandolini, G. and A. A. Izzo: Fitoterapija – Priručnik biljne medicine, Prometej, Novi Sad (2005).
- [9] Stanković, M. Z.: Bioaktivni proizvodi prirodnog porekla. Zbornik radova Tehnološkog fakulteta, Leskovac, **12** (2002), str. 33-51.
- [10] Singelton, V. R., Orthifer, R., Lamuela-Raventos, R. M. Analysis of total phenols and ther oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent. Methods in Enzymology, **299** (1999), 152-178
- [11] Benzi, I. F. F., Strain, J. J. The ferric reducing ability of plasma (FRAP) as a measure of „Antioxidant Power„: The FRAP assay. Analytical Biochemistry, **239**(1) (1996), 70-76.
- [12] Magalhaes, M. A., Segundo, S., Reis, J., Lima, L. Methodological aspects about in vitro evaluation of antioxidant properties. Analytica Chimica Acta, **613**(1) (2008), 1-19.
- [13] Stanojević, Lj., Stanković, M., Nikolić, V., Ristić, D., Čanadanović-Brunet, J., Tumbas, V. Antioxidant activitiy and total Phenolic and Flavonoid Contents of *Hieracium Pilosella* L.Extract. Sensors, **9**(7) (2009), 5702-5714.
- [14] Hung, P. V., Maeda, T., Miyatake, K., Morita, N. Total phenolic compounds and antioxidant capacity of wheat graded flours by polishing method. Food Research International, **42**(1) (2009), 185-190.

- [15] Slađana M. Stajčić, Gordana S. Četković, Sonja M. Djilas and Jasna M. Čanadanović-Brunet. Kinetic study of the DPPH antiradical activity of lipophilic tomato waste extracts. *APTEFF*, **44**, (2013), 301-321.
- [16] Legac, A., Ljubičić, I. Inovativne formulacije čajnih mješavina s prirodnim sladilima-karakterizacija nutritivnog sastava i biološke aktivnosti. Studenski rad, Sveučilište u Zagrebu, Knjižnica Prehrambeno-biotehnološkog fakulteta, Zagreb, 2011.
- [17] Katalinic, V., Milos, M., Kulisic, T., Jukic, M. Screening of 70 medicinal plant extracts for antioxidant capacity and total phenols. *Food Chemistry*, **94**, (2006), 550-557.

## ANTIOXIDANT ACTIVITY IN WATER INFUSIONS OF VARIOUS PLANT MIXTURES

\*Amra Selimović<sup>1</sup>, Amel Selimović<sup>1</sup>, Halid Junuzović<sup>1</sup>, Aida Salkić<sup>2</sup>, Selma Sarajlić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Tuzla, amra.selimovic@untz.ba

<sup>2</sup>Faculty of Pharmacy, University of Tuzla

Since modern lifestyle is associated with inadequate diet, an increasing consumer interest is directed towards functional food products, among which water infusions of various plant blends have an important role.

The objective of this study was to examine new formulations of herbal tea blends, based on the use of traditional medicinal plants (lemon balm leaf, chamomile flower, root of spiny retharrow). Nine tea blends were prepared, which were analyzed in order to characterize the biological activity (determination of antioxidant capacity, DPPH and FRAP methods), and the content of total phenols, flavonoids and nonflavonoids, by spectrophotometric method of Folin-Ciocalteu.

For research purposes, the following tea blends were used: tea for pressure regulation, tea for better sleep, tea for migraine reduction, Vlašić tea, tea for fungal infections of the oral cavity, tea with urinary tract infections, tea "Acne stop", tea for problems with the liver and tea for lowering high cholesterol. The best antioxidant activity had an infusion of tea for fungal infections of the oral cavity ( $5703 \pm 36,22 \mu\text{mol Fe}^{2+}/\text{L}$ , by FRAP method), as well as the highest content of phenols ( $23,91 \pm 0,81 \text{ mg GAE/g}$  tea mixture, by Folin-Ciocalteu method). Considering the diversity of used natural raw materials and the complexity of the composition, all tea formulations are rich source of bioactive compounds with high biological activity. Innovative tea formulations showed significant antioxidant capacity, so they represent a desirable functional products suitable for consumers of all ages, completing their daily intake of high-quality nutrients.

**Keywords:** tea mixture, herbal infusions, phenols compounds, antioxidant capacity

## DEVELOPMENT OF A REFERENCE METHOD FOR THE ANALYSIS OF TOTAL SILICON CONTENT IN BIOGAS

Scientific paper

Katarina Hafner<sup>1</sup>, Rialda Kurtić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of metrology of Bosnia and Herzegovina; katarina.hafner@met.gov.ba

<sup>2</sup>Institute of metrology of Bosnia and Herzegovina, rialda.kurtic@met.gov.ba

Due to the extensive usage of siloxane compounds, their volatility and great affinity to apolar environments, siloxanes are considered as one of the most important impurities in biogas. They are undesired because of their potential for abrasive SiO<sub>2</sub> formation as combustion product that can damage engines and appliances. Furthermore, some of these compounds present a health risk. The development of novel traceable methods for the analysis of total silicon content in biogas is of utmost importance for the industry to demonstrate compliance with quality requirements of biogas. Microwave plasma - atomic emission spectrometry is used for the quantification of total silicon after absorption and decomposition of siloxanes in biogas mixtures using acidic media. Concentrated nitric and sulphuric acids and their mixtures are used as absorption/digestion/concentration media. After dilution, the liquid phase is analysed using described instrumentation and silicon quantification is performed at various emission lines depending on the concentration level. The method validation is performed by studying the behaviour of pure siloxane compounds in different digestion media in terms of digestion efficiency and solutions stability.

Key words: biogas, siloxanes, microwave plasma atomic emission

### INTRODUCTION

Siloxanes are a wide family of chemical compounds composed of units that can be expressed in a form R<sub>2</sub>SiO, where R can represent either hydrogen atom or hydrocarbon group. Oxygen atoms form so-called oxygen bridges between silicon atoms by  $\sigma$  bonds, so side R groups are connected only to silicon atoms. Polysiloxane compounds can be regarded as hybrid between organic and inorganic compounds and are divided into two main groups: linear and cyclic.

Siloxanes are widely used in cosmetic industry, as an additive in deodorants, defoamers, lubricants and other products, which are the main sources of disposal of siloxanes in landfills. During combustion of biogas, siloxanes are oxidized to fine particles of silicon dioxide that are very abrasive and lead to damaging the turbines or turbocharger blades in engines with internal combustion, and they can also clog the filters and catalytic surfaces. Some of the siloxane compounds also carry a health risk to humans.

Continual and routine monitoring of levels of siloxanes in biogas is of great importance in order to maintain and keep the equipment in operating state. There are several different methods for analysing siloxanes in biofuels. They usually include collection of samples *in situ* by means of different types of containers or adsorption of siloxane compounds on suitable materials. This process is followed by laboratory analysis using different analytical techniques in dependence of the siloxane concentration. Adsorption/desorption processes provides higher concentration levels to be measured, but also can include higher measurement uncertainty.

Table 1: List of main siloxane compounds present in biogas

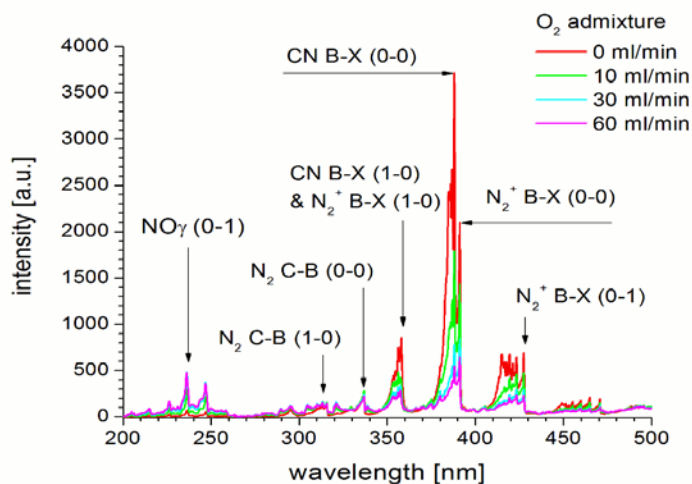
Linear siloxanes (abbreviation and full name)	Structural formula	MW	Cyclic siloxanes (abbreviation and full name)	Structural formula	MW
L2 Hexamethyldisiloxane		162.38	D3 Hexamethylcyclotrisiloxane		222.46
L3 Octamethyltrisiloxane		236.53	D4 Octamethylcyclotetrasiloxane		296.62
L4 Decamethyltetrasiloxane		310.69	D5 Decamethylcyclopentasiloxane		370.77
L5 Dodecamethylpentasiloxane		384.84	D6 Dodecamethylcyclohexasiloxane		444.92

The aim of this study was the development of reference method and optimization of analytical parameters for the analysis of total silicon by application of atomic emission spectrometry coupled with microwave plasma. The optimization of method parameters has been in line with the recommendations for maximum silicon content treated biogas, enabling the analysis of low levels (ppb range) of total silicon derived from the most abundant siloxane compounds in biogas, namely L2, L3, D4 and D5.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

For the purpose of this study the following equipment was used:

MWP-AES (Microwave plasma – atomic emission spectrometer) – An optical instrument coupled with microwave nitrogen plasma ignited indirectly by means of temporary formed Ar plasma. The stability and composition of  $N_2$  plasma is a function of amount of oxygen present (Figure 1). Plasma temperature is around 6000°C and it emits high levels of microwave radiation.


 Figure 1 Stability of  $N_2$  plasma as a function of composition

Identification and quantification of the elements in plasma is done by optical detection of either atomic or ionic emission spectral lines at selected wavelengths after atomisation or ionisation of sample. Detection covers near UV and visible part of the EM spectra enabling extensive elemental analysis.

Liquid sample is introduced in plasma using peristaltic pump and nebulizer. It is preferred that the sample is acidified with nitric acid ( $\text{pH} < 2$ ) with TDS (total dissolved solids) up to 3%, but tubing and nebulizer material support the usage of different sample matrices as well.

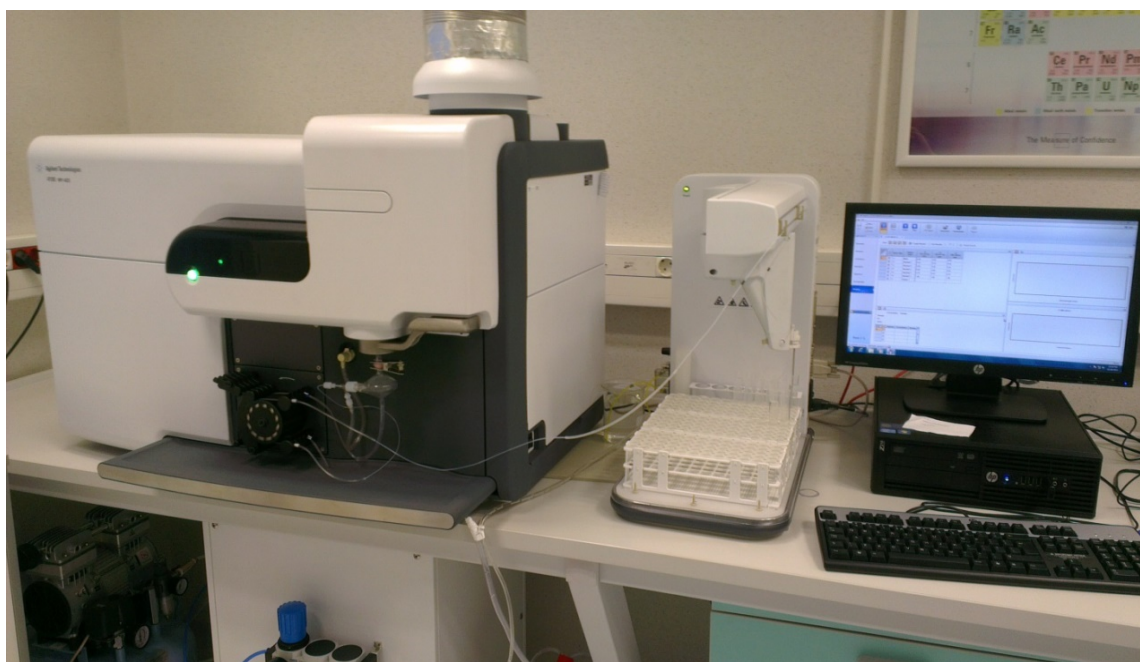


Figure 2 MWP-AES Instrument with autosampler

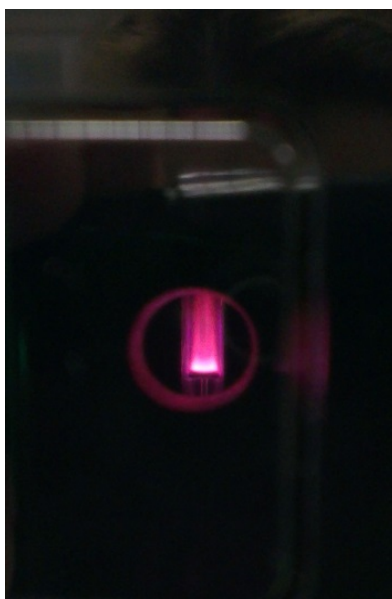


Figure 3 Close up photo of  $\text{N}_2$  plasma

For the purpose of sample preparation the following chemicals and auxiliary equipment was used:

Concentrated Nitric acid ultrapure grade, 69.0-70.0%, Sigma Aldrich;

Concentrated Hydrochloric acid, ultrapure, 37%

Concentrated Sulphuric acid, ultrapure, 98%

Hydrogen peroxide, ultrapure, 30%

Sodium hydroxide pellets

Concentrated fluoric acid, ultrapure, 48%

Pure siloxane compounds:

Octamethylcyclotetrasiloxane 99,8%/Merck;

Hexamethyldisiloxane 98%+/Acros Organics;

Decamethyltetrasiloxane, 97%/Sigma Aldrich;

Octamethyltrisiloxane, 98%/Sigma Aldrich;

Dodecamethylpentasiloxane, 97%/Sigma Aldrich;

Dodecamethylcyclohexasiloxane, 97% /Acros Organics;

Hexamethylcyclotrisiloxane, 98%/ Acros Organics;

NH<sub>4</sub>HSiF<sub>6</sub> p.a. 98%; Sigma Aldrich;

Si standard solution, (1000 mg/L) traceable to NIST;

Laboratory glassware and plasticware; hotplate

The development of reference analytical method for the analysis of total silicon in biogas entailed the step of simultaneous design and optimization of instrumental detection and quantification of silicon from the acidic liquid medium, and the procedure of derivatization siloxane compounds to the desired analytical form of hexafluorosilicate.

The development of instrumental parameters included the selection of quantitative emission lines, namely: 250,590 nm; 251,432 nm; 251,611 nm (most sensitive line); 288,158 nm and 390,552 nm (least sensitive line). Viewing position for each line and nebulizer pressure was also optimized prior to analysis using sample solutions (matrix effect included).

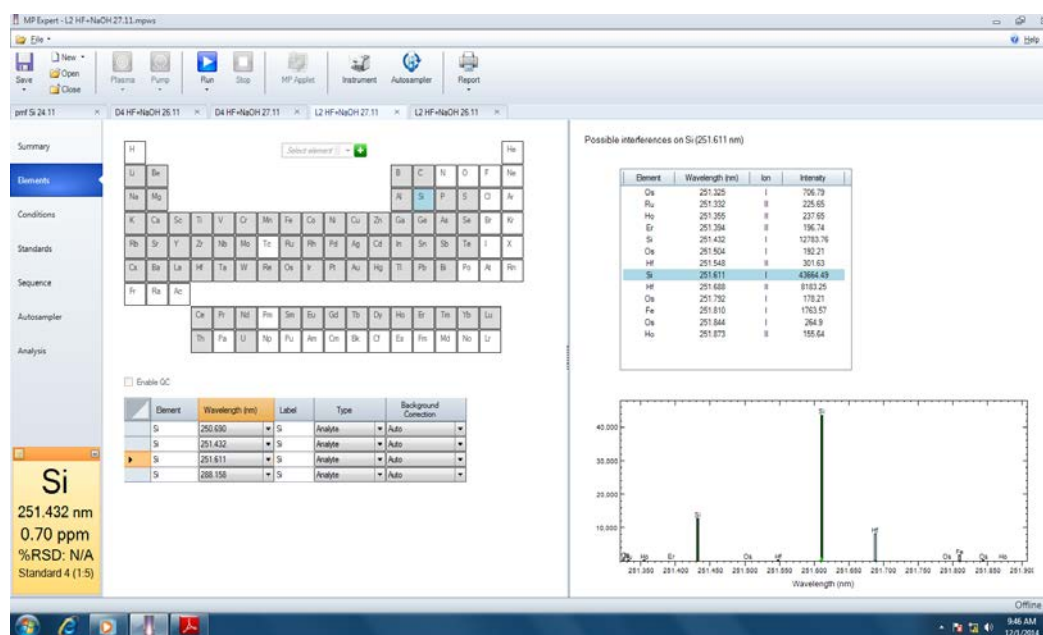


Figure 4 Emission lines selection screen

The development of sampling media was done using L2 and D4 siloxane compounds as representatives of linear and cyclic siloxanes. For the purpose of absorbance media selection different acids and their mixtures were used:

- $\text{HNO}_3$  65% without heating;
- $\text{HNO}_3$  65% at  $60^\circ\text{C}$ ;
- $\text{HNO}_3$  65% +  $\text{H}_2\text{O}_2$  at  $60^\circ\text{C}$ ;
- $\text{HCl}$  37% without heating;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% +  $\text{HNO}_3$  65% 1:4;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% without heating;
- $\text{H}_2\text{SO}_4$  98% at  $60^\circ\text{C}$ .

L2 behaved similar in all stated acidic absorption media, even for non-oxidizing agents such as  $\text{HCl}$ , showing good solubility. D4 showed poor solubility in acidic media.

Procedure used for the preparation of sample solutions was the following: 50  $\mu\text{L}$  of analyte (L2 and D4 separately) was weighted in glass volumetric flask (50mL). Acid added and weighted. Mass of the analyte and the solution, as well as the gravimetric factor for silicon in siloxane compounds were used for the purpose of calculation of mass concentration. Prepared solutions were transferred into plastic containers to avoid possible silicon migration from glass. Solutions of different concentrations were prepared by dilution in 2% nitric acid (max TDS up to 3%) – densities of solutions taken into account in order to obtain mg/kg concentrations (ppm).

Further step in the procedure of the preparation of adequate liquefied form of silicon was the optimization of the derivatization media. Following media were used for this purpose:

- $\text{NaOH}$  0,5M +  $\text{HF}$  48% - $\text{HF}$  in excess  $\text{pH}<2$
- $\text{NaOH}$  0,5M +  $\text{HF}$  48% - $\text{HF}$  in excess  $\text{pH}=4$
- $\text{NaOH}$  0,5M +  $\text{HF}$  48% -  $\text{NaOH}$  in excess
- $\text{NaOH}$  0,5M +  $\text{HF}$  48% +  $\text{NaF}$  -  $\text{HF}$  in excess  $\text{pH}=4$

It was found that the derivatized form of silicon is highly dependent on the pH of the solution during the derivatization process. Concentrated hydroxide solution (5-10M) is added to the acid containing absorbed siloxane compound(s) until slightly alkaline environment is obtained. Alkaline environment is necessary for the purpose of cyclic siloxanes ring breakage and the formation of species amenable to fluorination.

$\text{HF}$  (48%) added drop-wise until pH reaches 1-2 and fluoride ions are abundant. Derivatization continued for several hours in order to enable quantitative formation of hexafluorosilicate ions – silicon species to be analysed. Samples are prepared by dilution with diluted  $\text{HNO}_3$  to prevent alkaline hydrolysis and polymerisation of silicon species. Calibration standards prepared with reference solution of  $\text{NH}_4\text{HSiF}_6$  (1000 mg/L Si in 2%  $\text{HNO}_3$ ). Both stock and sample solutions stable for two weeks in PP containers at ambient temperature and if kept refrigerated ( $4^\circ\text{C}$ ).

## RESULTS AND DISCUSSION

Instrumental parameters were optimized using silicon standard solution of known concentrations prepared by dilution of NIST traceable silicon standard. For the purpose of sample preparation and dilution, only high pure chemicals and water were used.

Instrumental parameters include the selection of appropriate silicon analytical wave lines. Having in mind that samples containing silicon coming from siloxane compounds represent very diluted (low



TDS) and clean matrix free from any spectral interfering elements, the main guiding principle used for the selection of emission lines was sensitivity. Emission lines selected were 250,590 nm; 251,432 nm; 251,611 nm (most sensitive line); 288,158 nm and 390,552 nm (least sensitive line). Viewing position in plasma for each line and nebulizer pressure was optimized prior to the analysis using sample solutions (matrix effect included). Calibration fit selected was linear weighted and rational with blank subtraction, both showing satisfactory fit. Concentration intervals 0,05 – 1 ppm; 1-50 ppm (LOQ at 251,611nm around 10 ppb).

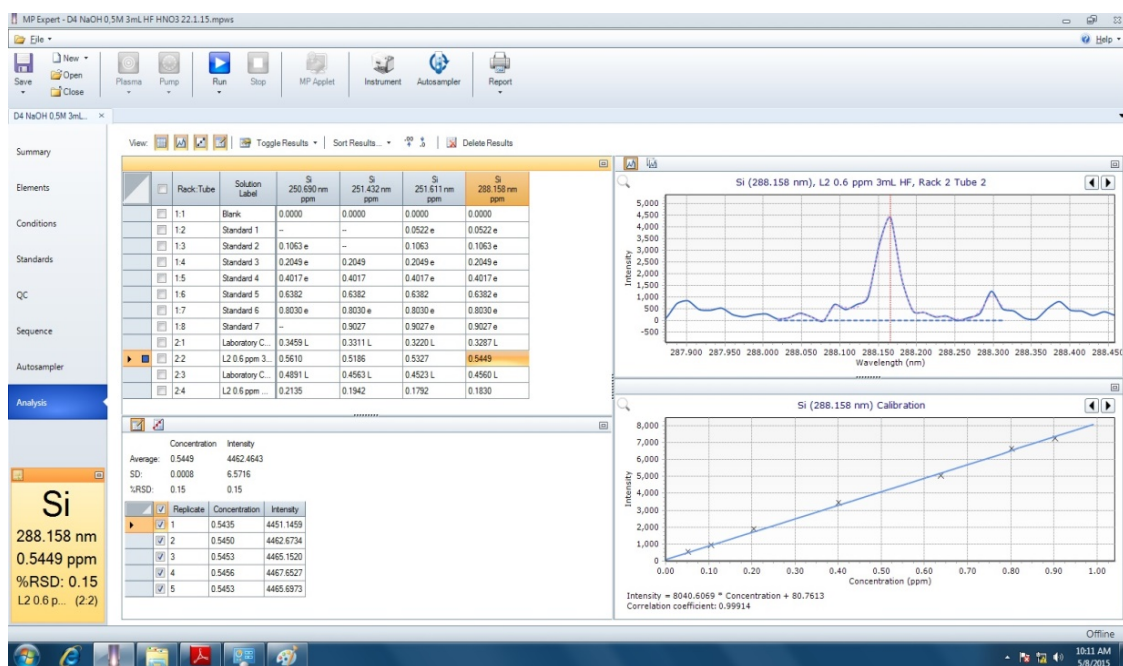


Figure 4 Example of analysis screen

As previously noted, L2 and D4 siloxane compounds were selected as representatives of most abundantly found linear and cyclic siloxanes in biogas matrices. Their behaviour in different acidic media to be used for the purpose of absorbance of siloxane compounds upon purging of biogas sample is given in Table 2 below.

Table 2: Behaviour of siloxanes in different absorbance media

Analyte/ Media	HNO3 65%	HNO3 65% 60°C	HNO3 + H2O2 65% 60°C	HCl	H2SO4 + HNO3 conc 1:4	H2SO4 98% 60°C
L2	Stable + Soluble + Homogeneous +	Stable + Soluble + Homogeneous +	Stable + Soluble + Homogeneous +	Stable – Soluble + Homogeneous +/- (few days after preparation conc. decreases)	Stable – Soluble + Homogeneous +/- (few days after preparation conc. decreases)	Stable – Soluble + Homogeneous +/- (few days after preparation conc. decreases)

Analyte/Media	NaOH 0,5M + HF 48% (HF in excess, pH<2)		NaOH 0,5M + HF 48% -HF in excess pH=4		NaOH 0,5M + HF 48% - NaOH in excess		NaOH 0,5M + HF 48% + NaF - HF in excess pH=4	
L2	Soluble + Derivatization + Stable + (2 weeks in PP) Homogenous +		Soluble + Derivatization +/- Stable +/- Homogenous +/-		Soluble + Derivatization - Stable - Homogenous -		Soluble + Derivatization +/- Stable +/- Homogenous +/-	
D4	Soluble + Derivatization + Stable + (2 weeks in PP) Homogenous +		Soluble + Derivatization +/- Stable - (2 weeks in PP) Homogenous -		Soluble + Derivatization - Stable - Homogenous -		Soluble + Derivatization +/- Stable - Homogenous +	
D4	Stable + Soluble - (after 24hs) Homogeneous -	Stable + Soluble - (after 24hs) Homogeneous -	Stable + Soluble +/- (after 24hs) Homogeneous -	Stable - Soluble - (after 24hs) Homogeneous -	Stable + Soluble - (after 24hs) Homogeneous -	Stable + Soluble - (after 24hs) Homogeneous -	Stable + Soluble - (after 24hs) Homogeneous -	Stable + Soluble - (after 24hs) Homogeneous -

Absorbed siloxanes then undergone derivatization step explained in the previous chapter. The results obtained using different derivatization methods are given in the Table 3 bellow.

Table 3: Overview of L2&D4 behaviour in selected derivatization media

After derivatization step was optimized for selected siloxanes L2 and D4, the whole procedure was applied on the sample containing mixture of all stated siloxanes. Each addition was accurately weighted, treated as described above and diluted to reach analytical concentration covered by calibration range.

Thus prepared sample was analysed under optimized instrumental conditions and the concentration of silicon read was compared with the calculated value determined from the data on the mass, density of siloxanes and matrix, as well as the gravimetric factor for silicon in each compound.

The analysis has shown that experimental and calculated values for silicon content agreed to high extent, confirming the completeness of the derivatization step and transition of silicon into analytical form, hexafluorosilicate anion.

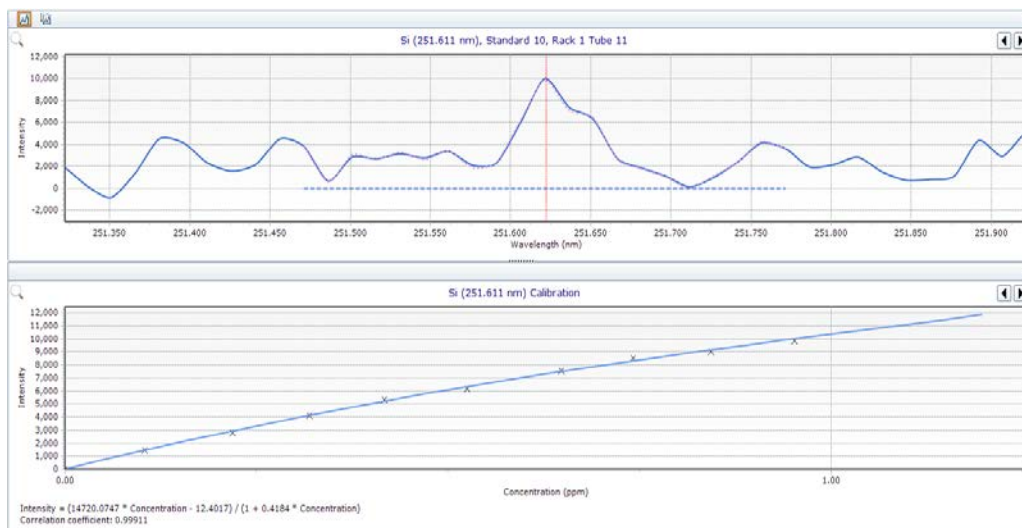


Figure 5 Example of calibration curve for L2 (251,611 nm, ~0.05 – 1 ppm Si)

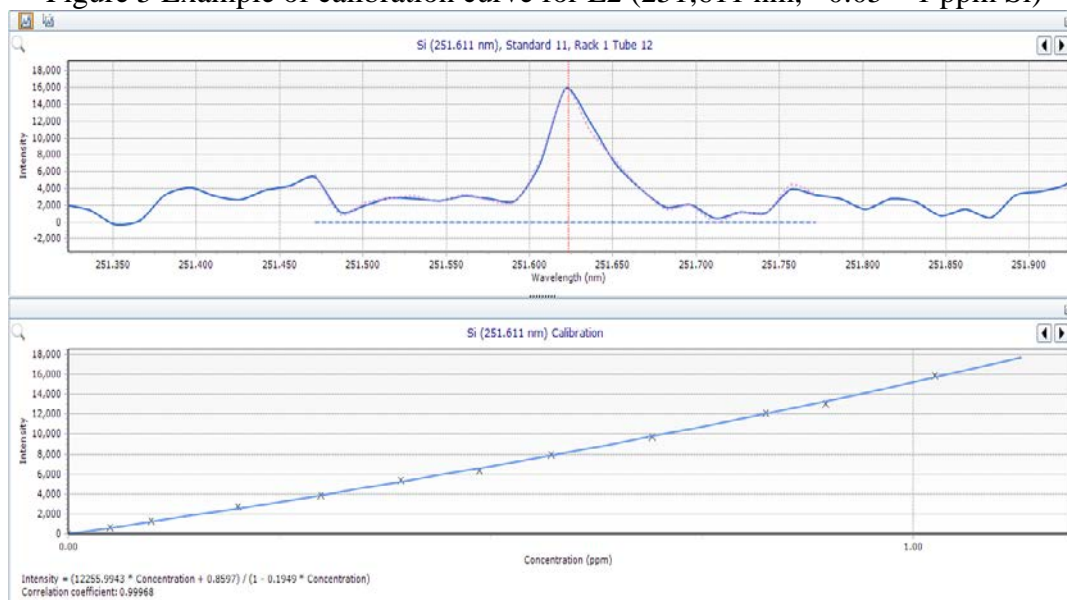


Figure 6 Example of calibration curve for D4 (251,611 nm, ~0.05 – 1 ppm Si)

## CONCLUSIONS

Considering the results of the behaviour of different siloxanes in selected absorption media, and optimized step derivatization and instrumental parameters, it can be concluded that the presented instrumental method is suitable for the analysis of hexafluorosilicate ion as stable soluble silicon specie.

Development of the method compiled all preparation and analytical steps considering different approaches in order to reach optimal conditions with minimal laboratory resources and within a reasonable time. The application of the described analytical procedure requires laboratory staff well acquainted with the basic principles of analytical chemistry as well as the precautions when handling dangerous chemicals. Analyst must be familiar with spectroscopic analytical principles in order to be able to interpret the results and to prepare the instrumental setting.

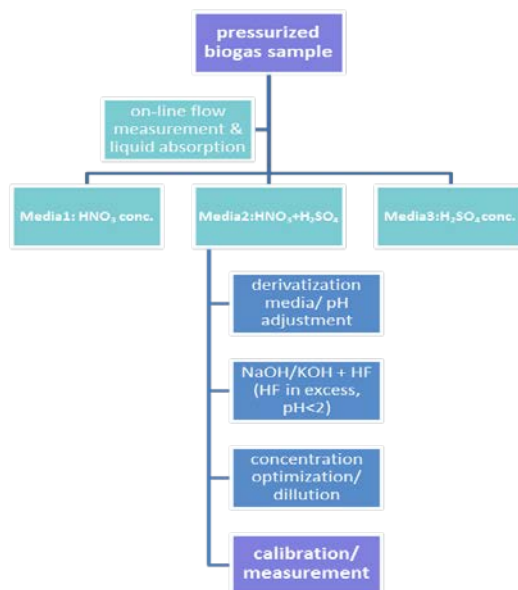


Figure 7: Flowchart of the optimized method

It is important to note that used instrumentation is not too expensive, and that ambient air nitrogen is used as a fuel for the plasma. Also, the instrument operation is not too demanding, making this method preferred for industrial and test laboratories that are the target audience.

Further work on the validation of the stated method will be dedicated to the statistical parameters of precision and accuracy using reference gas mixtures of siloxane compounds as samples. This work will be done within laboratory under reproducibility conditions and through the participation in inter laboratory comparisons organized together with other institutes dedicated to this metrological field.

The work done for the purpose of this study was conducted at the premises of the Institute of metrology of Bosnia and Herzegovina.

## LITERATURE

Martin Schweigkofler, Reinhard Niessner; Removal of siloxanes in biogases; Journal of Hazardous Materials B83 (2001) 183–196

Marek Cypryk and Yitzhak Apeloig; “Mechanism of the Acid-Catalyzed Si-O Bond Cleavage in Siloxanes and Siloxanols. A Theoretical Study”; Organometallics 2002, 21, 2165-2175

Gabriela Soreanu, Michel Be´ land, Patricia Falletta, Kara Edmonson, Lewina Svoboda, Mohamad Al-Jamal and Peter Seto; “Approaches concerning siloxane removal from biogas A review”; Candian Biosystems engineering Volume 53 2011

Narros A., Del Peso M.I., Mele G., Vinot M., Fernandés E., Rodríguez M.E., “Determination of siloxanes in landfill gas by adsorption on TENAX tubes and TD-GC-MS”, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium, Sardinia, 2009

Hayes H.C., Graening G.J., Saeed S., Kao S., “A summary of available analytical methods for the determination of siloxanes in biogas”, Air Toxics LTD. California USA, 2003.

Wheless E., Pierce J., “Siloxanes in landfill and digester gas update”, California USA, 2003.

MPAES 4100 – User Manual, Agilent 2012.

# DIFFERENT STATISTICAL APPROACHES USED IN PROCESSING INTERLABORATORY COMPARISONS DATA – Z SCORES, Z' SCORES AND DEGREES OF EQUIVALENCE

Scientific paper

Aida Jotanović

Institute of Metrology of Bosnia and Herzegovina – IMBiH, Augusta Brauna 2, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina,  
aida.jotanovic@met.gov.ba

Interlaboratory comparisons are a useful and necessary tool to test the technical competence of the participating laboratories. The Institute of Metrology of Bosnia and Herzegovina, Chemistry Laboratory acts as a state reference laboratory in the field of precious metal articles quality control. In order to provide dissemination of reference values the laboratory annually organises comparison of results on precious metals alloy. The comparisons follow the standard ISO/IEC 17043:2010, while “z scores” and “z'scores” are used as indicators ensuring objective review of laboratories' performance.

Comparison organised in 2015 was linked to European Association of National Metrology Institutes (EURAMET) project No. 1370 that was organised within Technical Committee for Metrology in Chemistry (TCMC) and has to follow technical regulations described in the document CIPM MRA-D05: “Measurement comparison in the CIPM MRA”. The “Degrees of equivalence” was used as indicator for evaluation of laboratories' performance for specific measurement on determination of gold in gold jewellery alloy in accordance with the mentioned documents.

The present paper discusses these three statistical methods of assessing interlaboratory comparison results obtained in such conditions.

Key words: interlaboratory comparisons, z-scores, z'-scores, degree of equivalence

## INTRODUCTION

The Institute of Metrology of Bosnia and Herzegovina, Chemistry Laboratory, in 2015 has organized the Proficiency Testing Scheme (PT) as a multilateral comparison measurement for determination of mass fraction of gold in jewellery alloy ( $w_{Au}=750$  mg/g) in order to provide an objective review of participants' performance and their technical competence.

The subject of PT has consisted of randomly selected sub-samples cut from the bulk sample material (wire) and was simultaneously distributed to the participants. After completion of testing, the results were compared with the assigned value to give an indication of individual laboratories' performance.

Fourteen laboratories from eight countries participated in this PT. These laboratories belong to metrology institutes of Bosnia and Herzegovina, Croatia, Macedonia, Kosovo, Serbia and Poland. A goldsmith laboratory from Turkey also participated, including one from the Office for Precious Metals Control of Switzerland.

In terms of organization, the whole process of this PT was performed in line with international standard ISO/IEC 17043:2010 – *Conformity assessment – General requirements for proficiency testing* [1]. z'-score was used as performance indicator and the assigned value of the test sample and its measurement uncertainty were determined by the PT provider – Chemistry Laboratory of Institute of Metrology of BiH (IMBiH LH). The standard deviation for proficiency assessment  $\sigma_p$  was deemed fit for the purpose of the area of interest.

Since this PT was linked to EURAMET TCMC project No. 1370, the statistical models and data processing tools have to follow the required document CIPM MRA-D05: “*Measurement Comparison in the CIPM MRA*” [2] and additionally the “degree of equivalence” was calculated as one of performance indicators. These two different evaluations of results were used with the purpose of exploring their features regarding interpretation of results.

## PT TEST MATERIAL

### Assessment of homogeneity and stability

The test material is prepared in the form of wire by subcontracted laboratory and it has the following nominal composition:

Au: 750 mg/g; Cu: 190 mg/g; Ag: 30 mg/g; Zn: 30 mg/g

Sub-samples were prepared by cutting the wire into several equal pieces that were identified and labelled prior to carrying out the homogeneity test. Ten pieces of the testing material (sub-samples) were analyzed, each in two test portions. Analyses were performed under repeatability conditions within the same laboratory and by the same analyst using the standard analytical method ISO 11426:2014 – *Determination of gold in gold jewelry alloys – Cupellation method (fire assay)* [3].

Assessment criterion for a homogeneity check was defined according to ISO 13528:2005 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons (Annex B; B.2 – Assessment criterion for a homogeneity check)* [4]. This verification was performed using statistical criteria based on the above-mentioned document (*Annex B; B.3 – Formulae for homogeneity check*).

The following criterion must be fulfilled:

$$s_s \leq 0.3 \sigma_p$$

where:

$s_s$  is between-sample standard deviation;

$\sigma_p$  is standard deviation for proficiency assessment which is  $\sigma_p=0.5 \text{ mg/g}$  defined as standard deviation of applied method (ISO 11426);

The related calculations follow these formulae:

- a) Between test-portion mean

$$x_t = \left| \frac{x_1 - x_2}{2} \right| \quad (1)$$

- b) Between test-portion range

$$w_t = |x_1 - x_2| \quad (2)$$

- c) Standard deviation of the average

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum (x_t - \bar{x})^2}{g - 1}} \quad (3)$$

d) Within sample standard deviation

$$s_w = \sqrt{\frac{\sum s_t^2}{2g}} \quad (4)$$

e) Between sample standard deviation

$$s_s = \sqrt{s_{\bar{x}}^2 - \frac{s_w^2}{2}} \quad (5)$$

Results of the homogeneity test for the PT sample are presented in Table 1; all data in mg/g

Table 1: Results of homogeneity test for PT sample

Sub-samples	$x_1$	$x_2$	$x_t$	$w_t$	$w_t^2$
A	734.1	734.2	734.1	0.083	0.007
B	734.6	734.3	734.4	0.277	0.077
C	734.2	734.4	734.3	0.162	0.026
D	734.2	734.4	734.3	0.230	0.053
E	734.1	734.3	734.2	0.238	0.056
F	733.9	734.3	734.1	0.342	0.117
G	734.5	734.4	734.5	0.059	0.003
H	734.2	734.4	734.3	0.138	0.019
I	734.5	734.4	734.5	0.052	0.003
J	734.6	734.6	734.6	0.017	0.000

$x_i$	Test portion	2
$g$	Number of measurements	10
$\bar{x}$	Average	734.3
$s_{\bar{x}}$	STD of the average	0.15
$s_w$	STD within sub-samples	0.13
$s_s$	STD between sub-samples	0.12
$\sigma_p$	STD of proficiency assessment	0.50
$0.3\sigma_p$	Assessment criterion of homogeneity	0.15

$$0.12 < 0.15$$

Obtained results have met the criterion for homogeneity of bulk test material. Determined homogeneity was considered satisfactory for the purpose of this PT scheme.

Solid precious metals alloys are stable materials; since stability is very high, a stability check of bulk test material was not performed.

Equal pieces with an approx. mass of 1g of bulk test material were distributed to all participants.

### Assigned value

The assigned value for the test material was determined by the IMBiH LH according to IUPAC Technical Report - *The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical*



*Chemistry Laboratories (3.2.1 – Measurement by a reference laboratory)* [5]. The method used to obtain the assigned value was the above mentioned method ISO 11426. The sample was analysed under within-laboratory reproducibility conditions. In order to prepare the control sample – as required by the stated method – the certified reference material NIST SRM 685-R (Au 999.99 mg/g) was used, providing appropriate metrological traceability for the assigned value.

Assigned value was determined as the mean value of test results after applying outlier test.

Results used to determine the assigned value are presented in Table 2; all data in mg/g

Table 2: Results of assigning the value for PT sample

<i>1<sup>st</sup> series</i>		<i>2<sup>nd</sup> series</i>
734.1		734.6
734.4		734.5
734.3		734.6
734.3		734.6
734.2		734.6
734.1		734.8
734.5		734.5
734.3		734.5
734.5		734.6
734.6		
734.1		
<i>n</i>		Number of measurements
<i>x<sub>a</sub></i>		Assigned value
		18
		734.45

The calculated assigned value is **734.45 mg/g** which is accompanied with overall measurement uncertainty of the applied method!

### Measurement uncertainty of the assigned value

The expanded measurement uncertainty of the assigned value is determined by the IMBiH LH, in accordance with ISO 21748:2010 – *Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation* [6] and EUROLAB Technical report No.1/2007 – Alternative approaches to uncertainty evaluation [7]. The used approach named “empirical method” is based on the principle that:

$$\text{Reliability of the results} = \text{precision} + \text{trueness (bias)}$$

Precision was estimated by incorporating data from intra-laboratory verification procedures under conditions of intra-laboratory reproducibility corresponding to the routine laboratory work. The contribution of bias was evaluated using data from inter-laboratory comparisons that IMBiH LH regularly participated in. Comparisons were organized by IAAO (International Association of Assay Offices) designed for the area of interest.

Overall measurement uncertainty was expressed using the following formula:

$$u_{xa} = \sqrt{u_{prec}^2 + u_{bias}^2} \quad (6)$$

Estimated value of the combined measurement uncertainty is **0.23 mg/g (k=1)**



## PT PERFORMANCE ASSESSMENT

Statistical evaluations used for assessment of PT are defined in accordance with the following documents:

- ISO/IEC 17043:2010 – *Conformity assessment – General requirements for proficiency testing*
- ISO 13528:2005 - *Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons*
- *The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories*
- CIPM MRA-D05: “*Measurement comparison in the CIPM MRA*”

### The z scores

PT results were processed using z-scores incorporating measurement uncertainty of the assigned value according to equation (7):

$$z = \frac{x - x_a}{\sqrt{\sigma_p^2}} \quad (7)$$

where:

$x_a$  is assigned value,

$\sigma_p$  is standard deviation for proficiency testing

$x$  is individual laboratory mean of three replicates

### The z' scores

PT results were processed using z'-scores incorporating measurement uncertainty of the assigned value according to equation (8):

$$z' = \frac{x - x_a}{\sqrt{u_{xa}^2 + \sigma_p^2}} \quad (8)$$

where:

$x_a$  is assigned value,

$u_{xa}$  is uncertainty on the assigned value,

$\sigma_p$  is standard deviation for proficiency testing

$x$  is individual laboratory mean of three replicates

The criteria of acceptability are defined by values of z and z'scores in accordance with the following conditions [4]:

If  $|z| ; |z'| \leq 2$  then the result is considered “satisfactory”;

If  $2 < |z| ; |z'| \leq 3$  then the result is considered “questionable”;

If  $|z| ; |z'| > 3$  then the result is considered “unsatisfactory”

## Degrees of equivalence

Degree of equivalence is most commonly used for evaluation of data in key comparisons, i.e. comparisons selected by a Consultative Committee within BIPM (International Bureau of Weights and Measures) to test the principal techniques and methods in the specific field within national metrology institutes. This approach is based on the one reference value of a given measurement standard and differences between that value and results given by participants.

Degree of equivalence is a degree to which the measured value is consistent with the *reference value* (assigned value) and is expressed quantitatively by deviation of measurement results from the assigned value with expanded uncertainty of this deviation computed at a 95% level of confidence ( $k=2$ ).

Degree of equivalence of laboratories with respect to the assigned value is given by:

$$D_i = x_a - x_i \quad (9)$$

where:

$x_a$  is assigned value,

$x_i$  is individual laboratory mean of three replicates

Expanded uncertainty ( $k=2$ ) is given by:

$$U_{Di} = 2 \sqrt{u_{xi}^2 + u_{xa}^2} \quad (10)$$

where:

$u_{xa}$  is uncertainty on the assigned value ( $k=1$ )

$u_{xi}$  is individual laboratory measurement uncertainty ( $k=1$ )

## RESULTS AND DISCUSSION

Results of participating laboratories are presented in Table 3 below, including general statistical parameters and values of degrees of equivalence of participating laboratories. Unfortunately, only three laboratories provided measurement uncertainty of results, hence only three values of degree of equivalence are indicated.

Table 3: Participants' results and statistical performance parameters; all data in mg/g

lab	x	$u_{xi}$	z	z'	$D_i$	$U_{Di}$
01	734.27	n/a	0.36	-0.33	-0.18	n/a
02	734.87	n/a	0.84	0.76	0.42	n/a
03	733.90	n/a	-1.10	-1.00	-0.55	n/a
04	734.60	<b>0.25</b>	0.30	0.27	<b>0.15</b>	<b>0.68</b>
05	734.30	n/a	-0.30	-0.27	0.15	n/a

06	734.73	n/a	0.57	0.52	0.28	n/a
07	734.53	n/a	0.17	0.15	0.08	n/a
08	734.40	n/a	-0.10	-0.09	-0.05	n/a
09	734.60	n/a	0.30	0.27	0.15	n/a
10	734.63	n/a	0.37	0.34	0.18	n/a
11	734.57	n/a	0.24	0.21	0.12	n/a
12	733.50	<b>0.13</b>	-1.90	-1.72	<b>-0.95</b>	<b>0.39</b>
13	734.34	n/a	-0.20	-0.19	-0.11	n/a
14	734.47	<b>0.10</b>	0.04	0.03	<b>0.02</b>	<b>0.41</b>

The participants'  $z$  and  $z'$ -scores are presented on the bar chart Figure 1.

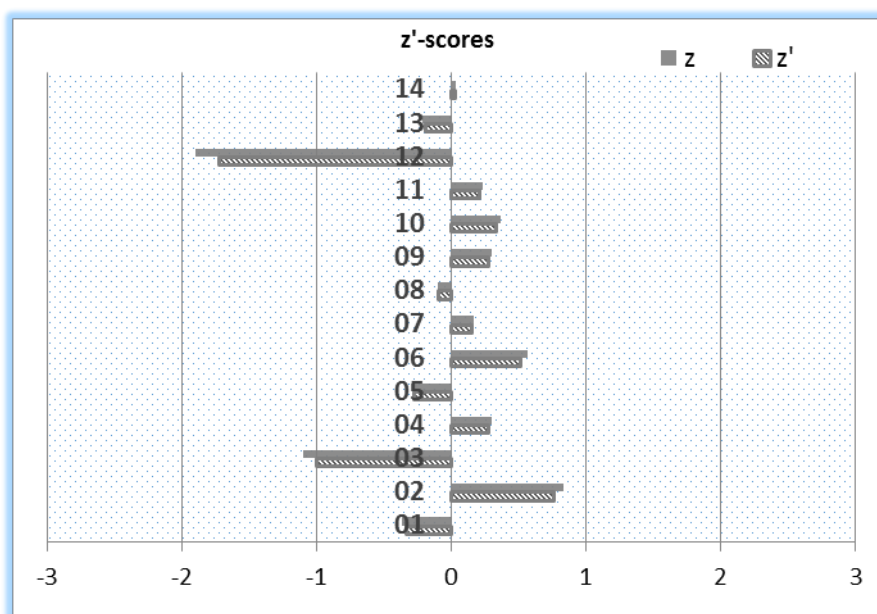


Figure 1: Participants  $z$  and  $z'$  -scores

PT results were processed using the approach of means of  $z$  and  $z'$ -scores in accordance with the equation. (7,8). The graph of  $z$  and  $z'$  scores (Figure 1) indicates scores of each laboratory. Among values listed in Table 3,  $z$  as well as  $z'$ -scores for laboratory 12 are between 2 and 3 and were considered “questionable”. It was suggested that this laboratory carry out adequate corrective actions in order to improve measurement capabilities.

Results of other laboratories are within acceptable limits with  $|z'|$  smaller than 2 and thus results are categorized “satisfactory”.

The participants' degrees of equivalence and expanded uncertainty are presented on the bar chart Figure 2.

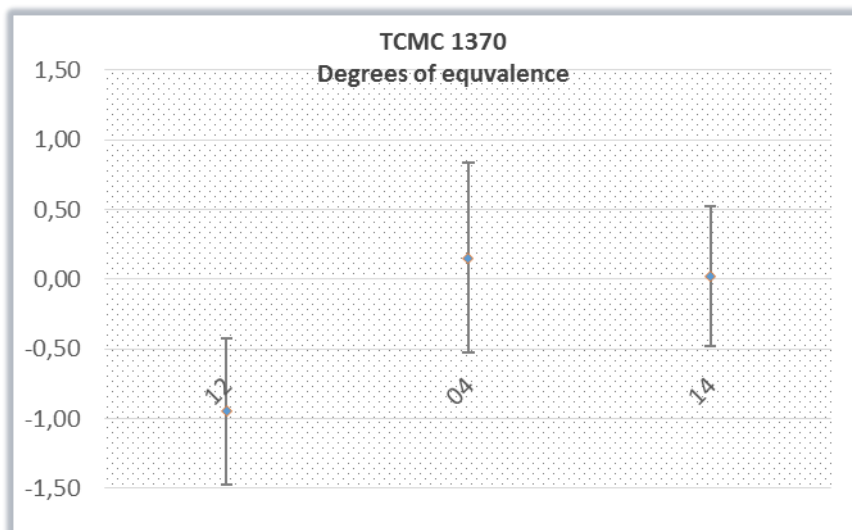


Figure 2: Degrees of equivalence and expanded uncertainty (k=2)

Degrees of equivalence and measurement uncertainty were calculated according to equations (9) and (10), respectively. As we have already stated, only three laboratories provided their results with measurement uncertainty, hence we were able to calculate only three values of degree of equivalence. The graph of equivalence (Figure 2) shows degrees of equivalence for each of the three laboratories. Nevertheless, it is clear that the scale of difference is not wide between laboratories 14 and 04, while laboratory 12 had somewhat greater difference, which is also evident from values of  $z$  and  $z'$  scores.

## CONCLUSIONS

From the results given in Table 3 it can be concluded that the measurement uncertainty of the reference value does not impact the overall results in terms of a significant reduction of  $z'$ -scores values of the participating laboratories. Therefore,  $z$ -scores as well as  $z'$ -scores in future proficiency testing scheme organized by IMBiH LH can be equally used as proficiency indicators. We can conclude that it is very important to obtain appropriate estimation of standard deviation for proficiency assessment parameter in a suitable way, which can provide performance assessment compatible with requirements of proficiency testing scheme. In this case, in terms of precision, it was the parameter of applied analytical method that was used for evaluating results by  $z$  as well as  $z'$  scores values.

As regards the second approach, there were “no rules” for acceptance of results, so it was possible only to compare differences between values of degree of equivalence of the laboratory and reference value. The main goal is that the differences in terms of values of degree of equivalence for each participating laboratories as close to the zero value.

## SAŽETAK

Interlaboratorijska poređenja su koristan i neophodan alat koje se koristi u svrhu testiranja tehničkih sposobnosti laboratorija. Laboratorija za hemijska ispitivanja Instituta za mejriteljstvo Bosne i

Hercegovine djeluje kao referentna laboratorija u oblasti kontrole kvaliteta predmeta od plemenitih metala. Laboratorija na godišnjem nivou organizuje poredbena ispitivanja u oblasti ispitivanja legura od plemenitih metala, a u cilju da osigura diseminaciju referentne vrijednosti. Poredbena ispitivanja se organizuju u skladu sa internacionalnim standardom ISO/IEC 17043:2010, a kao indikator se koriste z-score i/ili z' score, čime se osigurava objektivna ocjena uspješnosti laboratorija.

Poredbeno ispitivanje koje je organizovano 2015 godine je bilo povezano sa projektom 1370 u okviru EURAMET– TCMC (European Association of National Metrology Institutes - The Technical Committee of Metrology in Chemistry), te je obaveza bila slijediti tehničke propise prema dokumentu CIPM MRA-D05: “Poredbena mjerenja u okviru CIPM MRA” (Mutual Recognition Arrangement).

Parametar koji je korišten za evaluaciju sposobnosti laboratorija koje su učestvovalе u ovom projektu je “Degrees of equivalence”, koji je procenjen u skladu sa gore navedenim dokumentom. Ovim radom napravljeno je poređenje ova tri statistička modela za procjenu uspješnosti laboratorija.

## LITERATURE

1. ISO/IEC 17043:2010 Conformity assessment - General requirements for proficiency testing; International Organization for Standardization, Geneva
2. CIPM MRA-D05 (2014) “Measurement comparison in the CIPM MRA”; International Bureau of Weights and Measures
3. ISO 11426:1997 Determination of gold in gold jewelry alloys - Cupellation method (fire assay); International Organization for Standardization, Geneva
4. ISO 13528:2005 Statistical methods for use in proficiency testing by interlaboratory comparisons; International Organization for Standardization, Geneva
5. Thompson M, Ellison SLR, Wood R (2006) The International Harmonized Protocol for the Proficiency Testing of Analytical Chemistry Laboratories; Pure Appl Chem 78:145-196
6. ISO 21748:2010 – Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation; International Organization for Standardization, Geneva
7. EUROLAB Technical report No.1/2007 – Alternative approaches to uncertainty evaluation
8. FINAL REPORT-TC project No.1370 (2016); Institute of Metrology of Bosnia and Herzegovina

## PSIHOAKTIVNI POTENCIJAL UZORAKA MARIHUANE U REPUBLICI SRPSKOJ

Naučni rad

Mirjana Dragoljić<sup>1\*</sup>, Branka Rodić-Grabovac<sup>2</sup>, Ljubica Vasiljević<sup>3</sup>, Vesna Matić<sup>1</sup>, Ljiljana Simurdić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ministarstvo unutrašnjih poslova Republike Srpske, Banja Luka, dragoljic@blic.net

<sup>2</sup>Tehološki fakultet u Banja Luci, brankarg@blic.net

<sup>3</sup>Tehnološki fakultet u Zvorniku, aco973@gmail.com

Proizvodi biljke *Cannabis sativa* L. su najraširenija ilegalna droga, a pored uzgoja u prirodnim uslovima, u mnogim zemljama posljednjih decenija u porastu je uzgoj kanabis biljke u vještačkim uslovima, u zatvorenom prostoru, što ima uticaj na hemijski sastav biljke. Naime, ilegalni uzgajivači u vještačkim uslovima nastoje proizvesti biljku sa visokim sadržajem psihoaktivnog sastojka tetrahidrokanabinola. Pojava uzgoja u zatvorenom prostoru prisutna je i u Republici Srpskoj, gdje je također zapažen porast broja uzoraka marihuane sa visokim psihoaktivnim potencijalom tj. visokim sadržajem psihoaktivnog sastojka tetrahidrokanabinola. U ovom radu obrađeni su rezultati analiza sadržaja psihoaktivnog sastojka tetrahidrokanabinola u uzorcima marihuane zaplijenjenih na području Republike Srpske u periodu od 2011. do 2015. godine, u svrhu praćenja kretanja psihoaktivnog potencijala uzoraka dostupnih na ilegalnom tržištu i procjene trendova koji se mogu očekivati u budućnosti. Kvantitativna analiza sadržaja tetrahidrokanabinola u 1530 uzoraka marihuane rađena je gasnom hromatografijom sa plameno-jonizacionim detektorom po metodi eksternog standarda. Rezultati istraživanja pokazali su da su na ilegalnom tržištu prisutni uzorci kanabis biljnog materijala sa veoma različitim sadržajem psihoaktivnog sastojka, od tzv. niskopotentnih do visokopotentnih, te da je broj visokopotentnih uzoraka u porastu. Imajući u vidu da zdravstveni rizik predstavljaju kako visokopotentni uzorci, tako i velike međusobne razlike, te nagle promjene u psihoaktivnom potencijalu ilegalnih uzoraka droga potrebno je i dalje pratiti psihoaktivni potencijal uzorka kanabis biljke na ilegalnom tržištu.

Ključne riječi: *Cannabis sativa* L., marihuana, tetrahidrokanabinol, psihoaktivni potencijal.

### UVOD

Dinamika proizvodnje, prometa i upotrebe pojedinih vrsta ilegalnih droga mijenja se kroz vrijeme. Neke supstance koje su bile masovnije zastupljene prije četrdesetak godina nisu više tako česte [1]. Sa druge strane, u poslednjoj deceniji bilježi se porast tzv. „novih psihoaktivnih supstanci“, uglavnom sintetičkog porijekla [2]. Međutim i pored navedene dinamike, proizvodi biljke *Cannabis sativa* L. predstavljaju najrašireniju ilegalnu drogu u svijetu [3, 4]. Slično stanje je i u Republici Srpskoj, gdje preko 90% zaplijenjene količine droga predstavlja marihuana, kao osnovni preparat kanabis biljke. Pored uzgoja u prirodnim uslovima na otvorenom, u mnogim zemljama zabilježen je porast uzgoja kanabis biljke u zatvorenom prostoru, u vještačkim uslovima, što pored ostalog ima značajan uticaj na hemijski sastav biljke [4-6]. Istraživanja u nekim zemljama pokazuju da je u porastu psihoaktivni potencijal tj. sadržaj psihoaktivnog sastojka tetrahidrokanabinola (THC) u kanabis biljkama [6-8], posebno kod biljaka uzgojenih u vještačkim uslovima. Pojava uzgoja kanabisa u zatvorenom prisutna je i na prostoru Republike Srpske [9].

Međutim, bez obzira na način uzgoja, tokom svakodnevnih analiza uzoraka zaplijenjenih na području Republike Srpske, zapaženo je da su uzorci sa visokim sadržajem THC-a brojniji nego u ranijem periodu, ali ne postoji sveobuhvatno istraživanje koje bi dalo precizniju sliku o kretanju i

trendovima psihoaktivnog potencijala kanabisa kod nas. Stoga je predmet ovog rada ispitivanje potencijala uzoraka marihuane zaplijenjenih na području Republike Srpske u periodu 2011. do 2015. godine.

Psihoaktivni potencijal ilegalnih uzoraka kanabisa prati se već duže vrijeme u mnogim državama [7, 8] u svrhu procjene uticaja na zdravlje korisnika. Kada su u pitanju droge, poznato je da korisnici dozu prilagođavaju potenciji uzorka, te ne znači da su samo visokopotentni uzorci prijetnja za zdravlje. Zdravstveni rizik predstavljaju i nagle promjene potencijala pojedine droge na tržištu ili velike međusobne razlike u psihoaktivnom potencijalu ilegalnih uzoraka, što također može izazvati zdravstvene probleme ili neočekivano predoziranje [10].

Obradom rezultata analiza sadržaja THC-a u uzorcima biljnog materijala obuhvaćenih ovom studijom zapaženo je da se sadržaj THC-a u uzorcima kreće od 0,02% do 25,8%, što pokazuje da su na ilegalnom tržištu prisutni uzorci sa velikim međusobnim razlikama u psihoaktivnom potencijalu, ali i da su dostupni uzorci sa visokim sadržajem THC-a tzv. visokopotentni uzorci.

## MATERIJAL I METODE RADA

Uzorci biljnog materijala biljke *Cannabis sativa* L. – marihuane, različitog pojavnog oblika:

- osušeni biljni vrhovi;
- osušen i usitnjen biljni materijal;
- improvizovane cigarete sa sadržajem osušenog i usitnjenog biljnog materijala (sam ili pomiješan sa duvanom);

Svi uzorci podliježu odgovarajućem postupku uzorkovanja i pripremi, zavisno od pojavnog oblika [11]. Za analizu je korišten osušen biljni materijal, iz kojeg su odstranjene sjemenke i djelovi stabljike. Gdje je bilo moguće odabrani su vrhovi biljke, a uzorci usitnjenog biljnog materijala su homogenizovani prije uzimanja dijela za analizu. Prilikom uzorkovanja sadržaja cigareta, odvojen je duvan, ukoliko je bio prisutan.

Za ekstrakciju uzoraka korišten je hloroform čistoće 99-99,4%, a ekstrakcija je vršena na horizontalnom šejkeru *PROMAX 1020* marke *Heidolph*, u trajanju od 30 min.

Za kvantitativnu analizu korišten je referentni standard tetrahidrokanabinola (rastvor u etanolu, koncentracije 5 mg/ml), proizvođača *Lipomed*.

Analize su rađene gasnohromatografskom tehnikom sa plameno jonizacionim detektorom, primjenom instrumenta „*GC Trace*“, marke „*Thermo Scientific*“.

Kvantitativna analiza rađena je po metodi eksternog standarda, pri slijedećim radnim uslovima:

Injektor: Temp. 280°C

Injekcioni volumen: 1 µl, Split 20:1

Gas nosač: N<sub>2</sub>, konstantan protok 2 ml/min

Hromatografska kolona: Kapilarna; HP-5 (30 m × 0.25 mm; 0.25 µm 5% difenil, 95% dimetilpolisiloksan)

Hromatografska peć – uslovi: Temp. 260°C, izotermno, 8 min.

Detektor: Plameno-jonizacioni (FID), Temp. 300°C, vodonik 35 ml/min. i vazduh 350 ml/min.

Redoslijed elucije osnovnih kanabinoida pri navedenim radnim uslovima je: kanabidiol, tetrahidrokanabinol i kanabinol.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Podaci o koncentracijama  $\Delta^9$ tetrahidrokanabinola (uobičajeno tetrahidrokanabinol ili THC), obrađeni u ovom radu, dobijeni su analizom uzoraka biljnog materijala u svakodnevnom radu hemijske laboratorije Kriminalističko-tehničkog centra, u periodu 2011. – 2015. godine. Analizirano je 1530 uzoraka, a broj analiziranih uzoraka po godinama prikazan je u tabeli 1.

Tabela 1. Broj analiziranih uzoraka po godinama

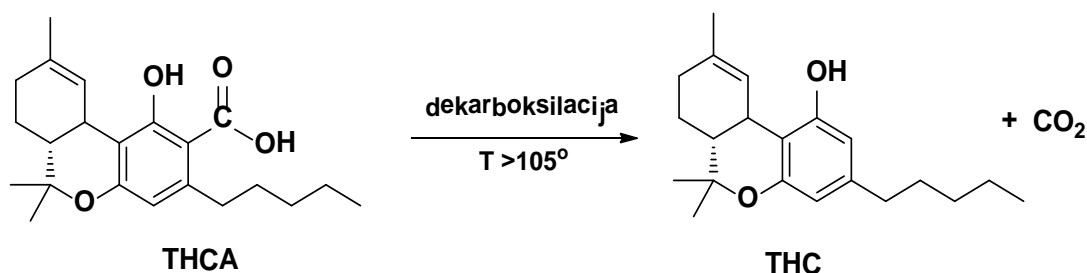
Table 1. Number of analyzed samples per year

Godina/Year	Broj uzoraka/Number of samples
2011	152
2012	242
2013	333
2014	462
2015	341
Ukupno/Total	1530

Broj uzoraka po godinama ne odražava broj zaplijena, jer je određen broj zaplijenjenih uzoraka, koji nisu obuhvaćeni ovom studijom, analiziran samo kvalitativno - tehnikom hromatografije na tankom sloju ili kvalitativnom gasnohromatografskom analizom.

Predmetni uzorci biljnog materijala nisu razvrstani prema porijeklu (domaći ili uvozni), načinu uzgoja (na otvorenom ili u zatvorenom), jer ti podaci nisu uvijek dostupni kod zaplijenjenih ilegalnih uzoraka. Također, nisu razdvojene sorte (sensemila, industrijska konoplja i sl.), jer kod ilegalnih uzoraka to nije uvijek moguće procijeniti prema izgledu uzorka, posebno kada je uzorak u formi usitnjenog biljnog materijala pripremljen za tržište ili konzumiranje ili kada je u pitanju sadržaj cigareta.

Kvantitativna analiza tetrahidrokanabinola obuhvatila je tzv. ukupan THC, što podrazumijeva i tetrahidrokanabinolnu kiselinu (THCA) do čije dekarboksilacije dolazi pod uticajem visoke temperature (u samom injektoru). Sadržaj THC-a u uzorcima izražen je u %, što je uobičajen način izražavanja kod forenzičkih analiza. Analiza ukupnog THC-a (THC + THCA) također je uobičajena za forenzičke analize, jer se podrazumijeva da i prilikom konzumiranja (najčešće pušenjem), dolazi do dekarboksilacije THCA pod uticajem visoke temperature (slika 1), te ukupan THC predstavlja realan potencijal uzoraka namijenjenih zloupotrebi.



Slika 1. Reakcija dekarboksilacije THCA do THC na povišenoj temperaturi

Figure 1. Decarboxylation reaction THCA to THC at elevated temperature

Uzorci su, na osnovu rezultata analiza, razvrstani prema sadržaju THC-a u šest grupa:

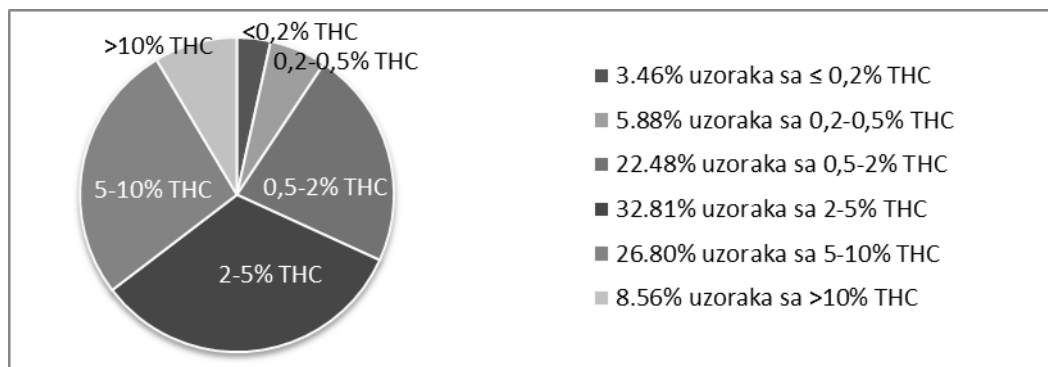
I - uzorci sa sadržajem THC-a  $\leq 0,2\%$  (ne smatraju se drogom);

II - uzorci sa sadržajem THC-a  $0,2 - 0,5\%$  (efeketi pri konzumiranju su minimalani);



- III - uzorci sa sadržajem THC-a 0,5 – 2% (niskopotentni);  
 IV - uzorci sa sadržajem THC-a 2 – 5% (srednjepotentni);  
 V - uzorci sa sadržajem THC-a 5 – 10% (srednje do visokopotentni);  
 VI - uzorci sa sadržajem THC-a > 10% (visokopotentni).

Kada se posmatra ukupan broj analiziranih uzoraka (dijagram 1), može se konstatovati da najveći procenat predstavljaju tzv. droga-tip uzorci sa sadržajem THC-a > 0,2%, čija prosječna zastupljenost iznosi 96,5%. Zastupljenost ovih uzoraka kreće se od 90% (2011.god.) do 98,5% (2013.god.). Uzorci IV i V grupe (2 – 5% THC-a i 5 – 10% THC-a) najzastupljeniji su i zajedno čine skoro 60% od ukupnog broja uzoraka.



Dijagram 1. Procentualna zastupljenost uzoraka prema sadržaju psihoaktivnog sastojka THC-a  
 Diagram 1. Percentage of samples according to the content of psychoactive ingredient THC

Posmatrano po godinama (tabela 2), od 2011. do 2015. godine uočava se trend smanjenja procentualne zastupljenosti uzoraka sa niskim sadržajem THC (grupe I, II i III) i porast zastupljenosti uzoraka sa visokim sadržajem THC (grupe V i VI).

Tako su u 2011. godini podjednako zastupljeni uzorci grupe III (0,5 – 2% THC-a) i grupe IV (2 – 5% THC-a) sa po 33,55%. U 2012. godini najzastupljeniji su uzorci grupe IV (2 – 5% THC-a) sa 42,56%, dok se od 2013. godine povećava zastupljenost uzoraka grupe V (5 – 10% THC-a) na oko 30% od ukupnog broja uzoraka, što u odnosu na zastupljenost u prethodnim godinama predstavlja značajno povećanje.

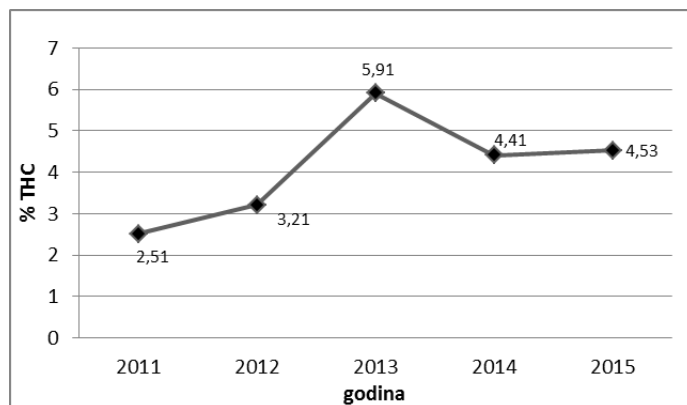
Tabela 2. Procentualna zastupljenost grupa uzoraka prema sadržaju THC-a za period 2011. – 2015.god.

Table 2. Percentage of groups of samples according to the THC content for the period 2011 - 2015.

Godina Year	Procentualna zastupljenost pojedine grupe prema sadržaju THC-a Percentage of particular groups according to the THC content					
	I (≤ 0,2%)	II (0,2-0,5%)	III (0,5-2%)	IV (2-5%)	V (5-10%)	VI (>10%)
2011	9,87	7,89	33,55	33,55	13,82	1,32
2012	2,89	7,85	26,03	42,56	18,60	2,07
2013	1,50	4,50	17,42	26,73	30,93	18,92
2014	2,60	5,41	18,18	37,01	31,60	5,19
2015	4,11	5,57	25,81	25,81	27,86	10,85

Broj visokopotentnih uzoraka sa sadržajem THC-a > 10% (grupa VI) također je u porastu, sa maksimumom u 2013. godni. Sa druge strane, uočljivo je smanjenje broja uzoraka sa niskim sadržajem THC-a (grupe I i II). Smanjenje broja uzoraka sa niskim sadržajem THC-a i povećanje broja visokopotentnih uzoraka u korelaciji je sa srednjim godišnjim potencijalom (dijagram 2). To posebno do izražaja dolazi u 2013. godini u kojoj srednji godišnji potencijal ima najvišu vrijednost,

a visokopotentni uzorci sa više od 10% THC-a dostižu svoj maksimalan udio od 18,92%, dok uzorci sa sadržajem THC-a ispod 0,2% bilježe minimalan udio od samo 1,5%.



Dijagram 2. Potencijal uzoraka marihuane za period 2011. – 2015. god.

Diagram 2. Potential of marijuana samples for the period 2011 - 2015.

Iz pregleda srednjeg godišnjeg potencijala analiziranih uzoraka, prikazanog u dijagramu 2, može se zaključiti da je psihoaktivni potencijal marihuane na prostoru Republike Srpske u porastu i kreće se od 2,51% (2011.god.) do maksimalno 5,91% THC-a (2013.god.), dok srednji potencijal na bazi svih obrađenih uzoraka iznosi 4,11% THC-a.

Kada se dobijeni podaci uporede sa dostupnim podacima iz nekih drugih država, uočava se sličan trend. U izvještajima Kancelarije za droge i kriminal Ujedinjenih nacija (*UNODC*), porast potencijala kanabisa zabilježen je u Evropi, Sjedinjenim Američkim državama i Australiji [3-5, 12]. Prema izvještaju Evropskog monitoring centra za droge i zavisnost (*EMCDDA*) i Europolu, potencijal kanabis preparata skoro je udvostručen u posljednjoj deceniji [13].

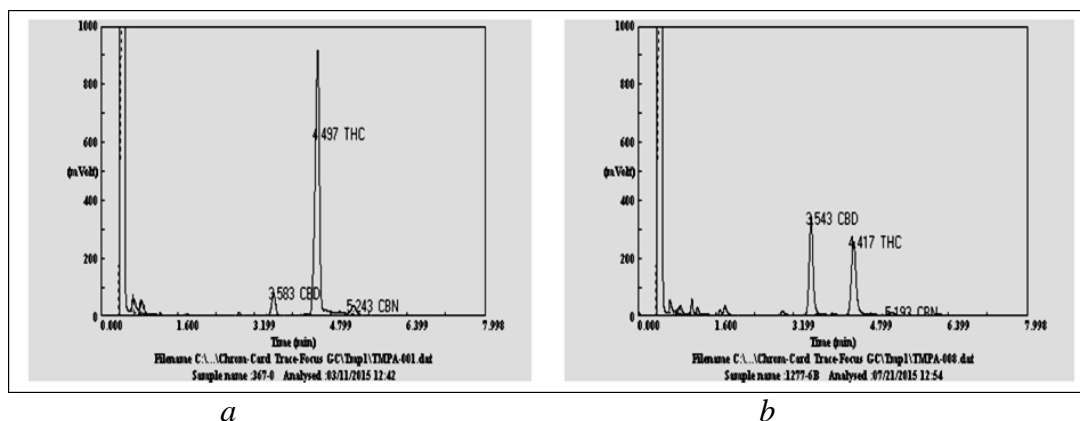
Prema statističkim podacima *EMCDDA*, u Austriji, Češkoj i Rumuniji srednji potencijal kanabis biljke porastao je sa oko 4,5% THC-a u 2009.godini na oko 10% THC-a u 2013.godini. U istom periodu Francuska i Italija zabilježile su porast sa oko 7% na oko 12-13% THC-a. Porast potencijala u istom periodu prisutan je i u Portugalu (sa 2,8% na 5% THC-a), dok je značajan porast zabilježen u Mađarskoj (sa 0,8% na 4,7% THC-a) i Bugarskoj (sa 2% na 7% THC-a). Nešto manji porast potencijala kanabisa uočen je u Belgiji (sa 10% na 11,4% THC-a), Njemačkoj (sa oko 8% na oko 9% THC-a) i Poljskoj (sa 6,7% na 8% THC-a) [14].

Iako psihoaktivni potencijal kanabis biljke na prostoru Republike Srpske nije visok kao u nekim evropskim državama (npr. Francuska, Italija, Estonija, Austrija, Češka, Rumunija), vidljivo je da postoji trend rasta, kako srednjeg psihoaktivnog potencijala tako i broja visokopotentnih uzoraka kanabisa. Može se očekivati da će se ovaj trend na našim prostorima nastaviti u budućnosti, imajući u vidu da postoji veza između visokog potencijala biljke i uzgoja u zatvorenom prostoru pod vještačkim uslovima – fenomen koji je već neko vrijeme prisutan i kod nas.

Upoređivanje rezultata analiza, u vremenu kao i između država, zavisi od više faktora: vrste kanabis proizvoda, načina uzorkovanja, prirodne degradacije THC-a u vremenu [15-17], primjene različitih analitičkih tehnika itd., zbog čega je potrebno standardizovati ove postupke kroz preporuke međunarodnih organizacija koje se bave problematikom ilegalnih droga, kao što su: *UNODC*, *ENFSI* i *SWGDRUG* [18-20].

Praćenje potencijala kanabisa je složeno pitanje i zavisi od više faktora. Biljka *Cannabis sativa L.* sadrži preko 60 kanabinoida, čiji efekti nisu u potpunosti poznati. Međutim, pretpostavlja se da

kanabidiol (CBD) umanjuje psihoaktivne efekte tetrahidrokanabinola (THC) [12], pa bi za potpuniju sliku o psihoaktivnom potencijalu i farmakološkim osobinama kanabisa trebalo uzeti u obzir i sadržaj CBD-a, koji nije tako često monitorisan, što stvara poteškoće u procjeni uticaja kanabisa na zdravlje. Tokom obrade rezultata analiza za ovaj rad zapažena je pojava sve većeg broj uzoraka sa visokim sadržajem THC-a i niskim sadržajem CBD-a (slika 2 a), za razliku od ranijeg perioda kada je u uzorcima, pored različite koncentracije THC-a, bio prisutan i CBD u značajnijoj količini (slika 2 b).



Slika 2. Primjeri hromatograma uzoraka sa različitim sadržajem THC-a i CBD-a  
 Figure 2. Examples of chromatograms of samples with different content of THC and CBD

U svrhu potpunijeg uvida u psihoaktivni potencijal i farmakološke osobine kanabisa bilo bi značajno, pored THC-a, pratiti i sadržaj CBD-a, kao i međusobni odnos osnovnih kanabinoida, što može biti predmet nove studije.

Potencijal kanabis biljke potrebno je pratiti i dalje, jer se prema izvještajima međunarodnih organizacija koje se bave ovim pitanjima, povećava broj korisnika kanabisa koji se javljaju na liječenje [12]. Ako se uzme u obzir da se od potentne biljke dobiju i potentniji preparati: kanabis smola (poznata kao hašiš) i kanabis ulje, koji zavisno od postupka proizvodnje, mogu sadržati i 80-90% THC-a, to za korisnike može predstavljati ozbiljan zdravstveni rizik. Kada se zna da je potrošnja kanabis ulja u porastu i u populaciji određenih bolesnika, a ne samo ilegalnih konzumenata, ovom pitanju svakako treba posvetiti značajnu pažnju.

## ZAKLJUČCI

Preko 95% zaplijenjenih uzoraka marihuane u Republici Srpskoj su uzorci sa sadržajem psihoaktivnog sastojka tetrahidrokanabinola iznad 0,2% tzv. droga-tip uzorci.

Na ilegalnom tržištu Republike Srpske prisutni su uzorci marihuane sa veoma različitim sadržajem psihoaktivnog sastojka, od tzv. niskopotentnih, preko srednje potentnih do visokopotentnih uzoraka. Međutim, zapaženo je da je broj visokopotentnih uzoraka, pa tako i srednji godišnji potencijal kanabisa u porastu.

Takođe je ustanovljen porast broja uzoraka sa visokim sadržajem THC-a i niskim sadržajem CBD-a, za razliku od prethodnog perioda, kada je u uzorcima pored THC-a i CBD bio prisutan u značajnijoj količini.

Imajući u vidu da zdravstveni rizik predstavljaju kako visokopotentni uzorci, tako i velike međusobne razlike, te nagle promjene u psihoaktivnom potencijalu ilegalnih uzoraka droga u ponudi, potrebno je i dalje pratiti psihoaktivni potencijal uzoraka kanabis biljke na ilegalnom tržištu.

Istraživanje predstavljeno u ovom radu je prvo istraživanje o praćenju potencijala kanabisa na području Republike Srpske.

## LITERATURA

1. Siegel, J. A.: Forensic Identification of Illicit Drugs, in Forensic Science Handbook. Eds. R. Saferstein, Pearson, New Jersey (2005) pp. 111-174.
2. United Nations Office on Drugs and Crime: The challenge of new psychoactive substances (2013).
3. United Nations Office on Drugs and Crime: The cannabis market, in World Drug Report 2011, pp. 175-206.
4. United Nations Office on Drugs and Crime: World Drug Report 2012, pp. 2-3, 43-50.
5. United Nations Office on Drugs and Crime: World Drug Report 2014, pp. 39- 43.
6. United Nations Office on Drugs and Crime: The Illicit Drug Trade Through South-Eastern Europe (2014), pp. 98-107.
7. Potter, D. J., Clark, P. and M. B. Brown: Potency of  $\Delta^9$ -THC and Other Cannabinoids in Cannabis in England in 2005, Journal of Forensic Science, Vol. 53 (2008) 90-94.
8. Mehmedic, Z., Chandra, S., Slade, D., Denham, H., Foster, S., Patel, A. S., Ross, S. A., Khan, I. A. and M. A. ElSohly: Potency Trends of  $\Delta^9$ -THC and Other Cannabinoids in Confiscated Cannabis Preparations from 1993 to 2008, Journal of Forensic Science Vol. 55 (2010) 1209-1217.
9. Драгољић, М. и Б. Васић-Дакић: Карактеристике истраге илегалних лабораторија за производњу марихуане – научни риступ, VI међународни научни скуп Савремени материјали, зборник радова, Бања Лука (2014), стр. 397-406
10. Tsumura, Y., Aoki, R., Tokieda, Y., Akutsu, M., Kawase, Y., Kataoka, T., Takagi, T. Mizuno, T., Fukada, M., Fujii, H. and K. Kurahashi: A survey of the potency of Japanese illicit cannabis in fiscal year 2010, Forensic Science International Vol. 221 (Issues 1-3) (2012) 77-83.
11. Laboratory and Scientific Section of United Nations Office on Drugs and Crime: Recommended Methods for the Identification and Analysis Cannabis and Cannabis Products, United Nations, New York (2009).
12. United Nations Office on Drugs and Crime: World Drug Report 2015, pp. 57-66.
13. European Monitoring Centre for Drugs and Drug Addiction and Europol: EU Drug Markets Report: In-Depth Analysis, Publications Office of the European Union, Luxembourg (2016) pp. 55-71.
14. [www.emcdda.europa.eu/data/stats2015](http://www.emcdda.europa.eu/data/stats2015) (23.05.2016.).
15. Turner, C., ElSohly E. M. A.: Constituents of Cannabis sativa L.: XVI. A possible decomposition pathway of  $\Delta^9$ -tetrahydrocannabinol to cannabinol, J. Heterocyclic Chem., vol. 37 (1979) 1667-1668.
16. Драгољић, М и Ј. Пенавин Шкундрић: Промјена концентрације тетрахидроканабинола са временом као индикатор квалитета узорака биљке *Cannabis sativa* L., V међународни научни скуп Савремени материјали, зборник радова, Бања Лука (2013), 305-323.
17. Ross, S. A. and M. A. Elsohly: CBN and  $\Delta^9$ -THC concentration ratio as an indicator of the age of stored marijuana samples, Bulletin on Narcotics, Vol. XLIX and L (1997) 139-147.
18. European Network of Forensic Science Institutes (ENFSI) in cooperations with the United Nations Office on Drugs and Crime (UNODC): Guidelines on Representative Drug Sampling, New York (2009).

19. Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs (SWGDRUG): Methods of Analysis – Drug Identification (2003), [www.swgdrug.org](http://www.swgdrug.org)
20. Scientific Working Group for the Analysis of Seized Drugs (SWGDRUG): Marijuana (2005), [www.swgdrug.org](http://www.swgdrug.org).

## PSYCHOACTIVE POTENTIAL OF MARIJUANA SAMPLES IN THE REPUBLIC OF SRPSKA

Mirjana Dragoljić<sup>1\*</sup>, Branka Rodić-Grabovac<sup>2</sup>, Ljubica Vasiljević<sup>3</sup>, Vesna Matić<sup>1</sup>, Ljiljana Simurdić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ministry of Internal Affairs of the Republic of Srpska, Banja Luka, [dragoljic@blic.net](mailto:dragoljic@blic.net)

<sup>2</sup>Faculty of Technology, Banja Luka, [brankarg@blic.net](mailto:brankarg@blic.net)

<sup>3</sup>Faculty of Technology, Zvornik, [aco973@gmail.com](mailto:aco973@gmail.com)

While the dynamics of production, transport and use of certain types of illegal drugs changes over time, consumption of cannabis preparations can be considered to be constant. *Cannabis sativa L.* plant products are the most widely used type of illegal drugs. In addition to growing under natural conditions, the increase of indoor cannabis cultivation under artificial conditions is seen in recent decades in many countries, which has an impact on the chemical composition of the plant. However, illegal breeders tend to produce, under artificial conditions, a plant with a high content of tetrahydrocannabinol, the psychoactive ingredient. Indoor growing is also present in the Republic of Srpska, where the increase is noticed in the number of the marijuana samples with a high psychoactive potential - high content of tetrahydrocannabinol, the psychoactive ingredient. This paper includes the analysis results of the content of tetrahydrocannabinol in marijuana samples seized in the Republic of Srpska in the period from 2011 to 2015 years, in order to monitor the psychoactive potential of the samples available on the illegal market and the assessment of trends that can be expected in the future. The quantitative analysis of tetrahydrocannabinol content conducted for 1530 marijuana samples was performed by gas chromatography with flame ionization detector according to the method of external standard. The results showed that the illegal market has samples of cannabis plant material with a noticeable difference in psychoactive ingredient content, ranging from so called low-potent to high-potent, with an increase in the number of high-potent samples. Bearing in mind that the health risks are caused by high-potent samples, as well as a great variety, and sudden changes in potential of illegal psychoactive drug samples, it is necessary to continue to monitor the psychoactive potential of cannabis plants samples on the illegal market. The high concentration of the psychoactive ingredient in the plant samples can influence a high potential in other preparations, such as cannabis resin and cannabis oil, which, depending on the manufacturing process, may contain more than 80 or even 90% of THC, what can be a significant health risk for users. When it is known fact that the consumption of cannabis oil is on the rise for the population of certain patients, and not just illegal consumers, this issue certainly should be given a considerable attention.

**Keywords:** *Cannabis sativa L.*, marijuana, tetrahydrocannabinol, psychoactive potential.

## UTICAJ KONCENTRACIJE RASTVORA CEFTRIAKSONA NA SORPCIJU NA OKSIDOVANO CELULOZNO VLAKNO

Naučni rad

Pero Sailović<sup>\*1</sup>, Branka Rodić Grabovac<sup>1</sup>, Snežana Uletilović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, RS, BiH, \*pero.sailovic@unibl.rs

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Medicinski fakultet, Banja Luka, RS, BiH

Dobijanje zavoja sa biološkom aktivnošću predstavlja jedan od najinteresantnijih trendova u razvoju novih medicinskih materijala. U radu se ispituje uticaj koncentracije rastvora ceftriaksona na sorpciju prilikom dobijanja biološki aktivnog vlakna. Sorpcija lijeka vršena je na uzorcima oksidovane celuloze (OC) sa različitim sadržajem karboksilnih grupa iz vodenog rastvora ceftriaksona koncentracija  $c=1,7 \cdot 10^{-3}$  i  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L na sobnoj temperaturi ( $22 \pm 1^\circ\text{C}$ ) dok je desorpcija vršena u fiziološkom rastvoru. Količine vezanog i otpuštenog lijeka određivane su spektrofotometrijski u UV području. Utvrđeno je da sadržaj karboksilnih grupa na OC, pH vrijednost kao i koncentracija rastvora utiču na količinu vezanog lijeka. Rezultati provedenog eksperimenta pokazuju da je maksimalna količina vezanog lijeka (54,91 mg/g) dobijena prilikom sorpcije iz rastvora  $c=3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L dok je maksimalna količina otpuštenog lijeka (3,99 mg/g) dobijena za isti uzorak.

Ključne riječi: ceftriakson, modifikovana celuloza, uticaj koncentracije lijeka

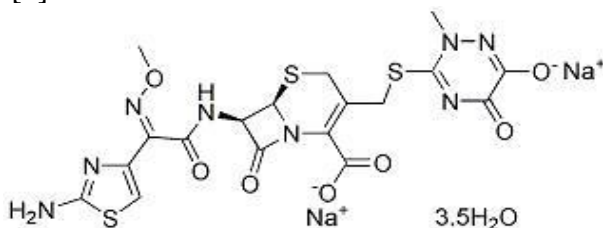
### UVOD

Biološki aktivni materijali, predstavljaju različite tipove materijala kompatibilnih sa ljudskim tkivima i/ili biološkim fenomenima.

Posebnu oblast biološki aktivnih materijala predstavljaju materijali dobijeni vezivanjem ljekovitih preparata na polimerni matriks [1,2]. Vezivanjem lijeka različitim hemijskim vezama na polimerni nosač mogu se dobiti biomedicinski materijali za lokalnu primjenu koji se odlikuju sigurnim i kontinualnim otpuštanjem lijeka i dužim periodom korisnog djelovanja [3,4]. Upotreba biomedicinskih materijala sa kontrolisanim otpuštanjem ljekovitih preparata bilježi intenzivan rast u posljednje vrijeme. To se posebno odnosi na biološki aktivna vlakna na bazi celuloze kao netoksičnog i ekološki prihvatljivog polimera [5, 6].

Selektivnom oksidacijom celuloznog zavoja sa ciljem uvođenja karboksilnih grupa pogodnih za fizičko i hemijsko vezivanje ljekovitih preparata [7] dobijena je oksidovana celuloza (OC) koja je poslužila kao polimerni nosač.

Na oksidovanu celulozu sorbovan je ceftriakson (slika 1), cefalosporinski antibiotik treće generacije, djeluje baktericidno na veliki broj gramnegativnih bakterija dok ima smanjeno djelovanje na grampozitivne bakterije [8].



Slika 1. Hemijska struktura ceftriaksona

Cilj ovog rada bio je ispitati uticaj koncentracije rastvora ceftriaksona iz koga se vrši sorpcija na količinu antibiotika koja se veže na oksidovano celulozno vlakno.

## MATERIJAL I METODE RADA

Za dobijanje oksidovane celuloze korišten je kaliko zavoj sa utkanim rubom (Saniteks Velika Kladuša, 100% pamuk, 20 niti/cm<sup>2</sup>). Proces oksidacije vršen je smjesom HNO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 2:1 (zapreminskih) i 1,43 % NaNO<sub>2</sub> (masenih) na sobnoj temperaturi (25 ± 1 °C) tokom 12, 24 i 48 sati uz stalno miješanje [9]. Sadržaj karboksilnih grupa oksidovanog celuloznog zavoja određen je kalcijum-acetatnom metodom [10].

Za inkorporiranje na OC korišten je antibiotik ceftriakson u obliku ceftriakson-dinatrijuma, triseskvihidrata (Galenika,  $M=661,59 \text{ g mol}^{-1}$ ). Vezivanje antibiotika vršeno je u statičkim uslovima potapanjem 1 g oksidovanog zavoja u 200 ml vodenog rastvora lijeka koncentracija  $c=1,7 \cdot 10^{-3}$  i  $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$  na sobnoj temperaturi (22 ± 1 °C) tokom 24 h. Spektrofotometrijsko mjerenje količine lijeka u rastvoru vršeno je nakon 5, 15, 30 i 60 min. i 24 h.

Desorpcija vezanog ceftriaksona sa oksidovane celuloze vršena je u fiziološkom rastvoru (0,95% NaCl) u statičkim uslovima, na sobnoj temperaturi (22 ± 1 °C), modul kupatila 1:100 u trajanju od 24 sata.

Količine vezanog i otpušenog antibiotika sa oksidovanog celuloznog vlakna određene su spektrofotometrijski na UV-VIS spektrofotometru Perkin Elmer model Lambda 25, kod  $\lambda_{\text{max}}$  258 nm.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Modifikovano celulozno vlakno dobijeno je selektivnom oksidacijom celuloznog zavoja smjesom HNO<sub>3</sub>/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/NaNO<sub>2</sub>, tokom 12-48 sati. Uticaj trajanja procesa oksidacije na sadržaj karboksilnih grupa prikazan je u tabeli 1.

Selektivnom oksidacijom celuloznog vlakna u formi zavoja dobijene su karboksilne grupe koje u kombinaciji sa hidroksilnim grupama celuloze predstavljaju dobru osnovu za vezivanje antibiotika ceftriaksona u obliku ceftriakson-dinatrijuma, triseskvihidrata.

Tabela 1: Uticaj trajanja reakcije oksidacije na sadržaj karboksilnih grupa oksidovanog celuloznog vlakna u formi zavoja

Reakcioni sistem HNO <sub>3</sub> /H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /NaNO <sub>2</sub> (2:1:1.4, v/v/% w)	
Temperatura: 25 ± 1 °C	
Vrijeme oksidacije (h)	Sadržaj COOH, %
12	2,71
24	6,28
48	9,83

Rezultati sorpcije ceftriaksona na OC su prikazani u tabeli 2. Iz tabele 2 vidimo da je najveću količinu ceftriaksona (54,91 mg/g) vezao uzorak OC sa najvećim sadržajem (9,83%) karboksilnih grupa iz rastvora koncentracije  $c=3,4 \cdot 10^{-3}$  nakon 24 sata.

Tabela 2. Količina vezanog ceftriaksona na OC (mg/g) iz rastvora koncentracija  $c=1,7 \cdot 10^{-3}$  i  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L, modul kupatila 1:200, temperatura  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 

Vrijeme sorpcije ceftriaksona (min)	Masa vezanog cefaleksina u mg iz rastvora $c=1,7 \cdot 10^{-3}$			Masa vezanog cefaleksina u mg iz rastvora $c=3,4 \cdot 10^{-3}$		
	2,71% COOH	6,28% COOH	9,83% COOH	2,71% COOH	6,28% COOH	9,83% COOH
5	3,67	11,03	10,15	12,02	21,14	25,55
15	3,61	6,14	5,17	25,73	23,15	23,53
30	1,41	2,20	3,41	10,61	14,64	14,01
60	6,97	13,76	12,22	17,88	19,26	23,20
24h	11,10	21,39	22,39	32,45	40,58	54,91

Količina vezanog ceftriaksona povećava sa povećanjem sadržaja karboksilnih grupa u uzorku OC, sa povećanjem koncentracije rastvora iz kojeg se vrši sorpcija kao i sa produženjem vremena trajanja sorpcije.

Iz tabele 2 se vidi značajno vezivanje lijeka u prvih 15 minuta procesa sorpcije, nakon kojeg se bilježi opadanje količine sorbovanog lijeka. Prilikom potapanja OC u vodeni rastvor antibiotika u prvih 15 minuta dolazi do kvašenja vlakana i kao rezultat upijanja bilježi se početno smanjenje koncentracije lijeka u rastvoru. Ovako labavo vezane molekule ceftriaksona se djelimično otpuštaju, što se nakon 30 minuta registruju kao smanjenje količine vezanog antibiotika na OC. Nakon tog vremena se uspostavljaju vodonične i jonske veze između molekula lijeka i OC i količina vezanog antibiotika postepeno povećava tokom 24 h.

Ceftriakson u svojoj strukturi sadrži tiazolni prsten sa amino grupom, i triazinski prsten čiji enolni tautomer ima OH grupu. Ceftriakson takođe sadrži karboksilnu grupu u obliku Na-soli kao i veći broj akceptora i donora elektrona. Kao rezultat prisustva pomenutih funkcionalnih grupa i struktura, ceftriakson može da gradi višestruke međumolekulske i hemijske veze sa oksidovanom celulozom. Lijek ima sposobnost građenja velikog broja vodoničnih veza između atoma azota u tiazolskom i triazinskom prstenu i OH grupa oksidovane celuloze. Nespareni elektroni na atomima azota u heterocikličnim prstenovima ceftriaksona su lokalizovani i smješteni u  $sp^2$  hibridnim orbitalama zbog čega mogu stvarati vodonične veze sa vodonikovim atomima OH grupa oksidovane celuloze. Karboksilna grupa antibiotika može da stupi u interakciju sa karboksilnim grupama oksidovane celuloze stvaranjem vodoničnih veza, pri čemu nastaju dimer.

Mjerenje pH vrijednosti tokom procesa sorpcije (tabela 3) pokazalo je da tokom vezivanja ceftriaksona na OC dolazi do opadanja pH vrijednosti rastvora antibiotika kao i da su postignute pH vrijednosti na kraju procesa sorpcije više u rastvoru koncentracije  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L nego u rastvoru koncentracije  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Uticaj pH vrijednosti rastvora na količinu vezanog ceftriaksona na OC je višestruk. Snižavanjem pH vrijednosti ispod 4, sa jedne strane, smanjuje se stepen disocijacije karboksilnih grupa OC,  $pK_a \approx 4$  [11], koje učestvuju u vezivanju antibiotika. Sa druge strane, pošto se jonske veze ceftriaksona primarno ostvaruju preko amino grupe tiazolskog prstena,  $pK_a=3,2$  [12], imamo uticaj pH na jonizaciju ovih amino grupa. Manja količina vezanog lijeka iz rastvora koncentracije  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L je očekivana jer su pH vrijednosti sorpcije znatno više od  $pK_a$  vrijednosti amino grupe. U rastvoru antibiotika koncentracije  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L pH vrijednosti sorpcije su relativno blizu  $pK_a$  vrijednosti amino grupe tiazolnog prstena, što rezultira njihovom boljom jonizacijom u katjonsku formu pogodnu za uspostavljanje jonske veze.



Tabela 3. Promjena pH tokom sorpcije ceftriaksona iz rastvoru koncentracije  $c=1,7 \cdot 10^{-3}$  i  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L, temperatura  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 

Vrijeme nakon koga je mjenen pH	Promjena pH prilikom sorpcije iz rastvora $c=1,7 \cdot 10^{-3}$			Promjena pH prilikom sorpcije iz rastvora $c=3,4 \cdot 10^{-3}$		
	2,71% COOH	6,28% COOH	9,83% COOH	2,71% COOH	6,28% COOH	9,83% COOH
5	4,79	4,76	4,23	4,11	4,08	4,03
15	4,54	4,45	4,00	3,95	3,90	3,80
30	4,47	4,34	3,89	3,82	3,73	3,67
60	4,40	4,33	3,84	3,72	3,64	3,57
24h	4,39	4,26	3,85	3,43	3,36	3,23

Pored toga, pH vrijednost utiče i na formiranje dimera koje grade karboksilne grupe antibiotika,  $pK_a=3$  [12], i karboksilne grupe OC. Izmjerene pH vrijednosti (tabela 3) pokazuju da su karboksilne grupe lijeka prilikom sorpcije iz rastvora koncentracije  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L slabije jonizovane (60-80 %) nego kod sorpcije iz rastvora duplo manje koncentracije (85-99%).

Takođe, oblik enolnih OH grupa,  $pK_a=4,1$  [12], na triazinskom prstenu zavisi od pH vrijednosti rastvora. U rastvoru koncentracije  $1,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L enolne OH grupe jonizovane su u većoj mjeri i mogu da grade vodonične veze sa OH i COOH grupama OC. Pored enolnih OH grupa antibiotika, vodonične veze sa OC mogu se ostvariti i preko atoma azota u triazolskom prstenu.

Uzevši u obzir sve pomenute faktore, može se pretpostaviti da se antibiotik iz rastvora manje koncentracije vezao slabije nego što je očekivano zbog male jonizacije  $\text{NH}_2$  grupa. Izmjerene pH vrijednosti nisu omogućile prevođenje amino grupa u katjonsku formu pogodnu za jonsko vezivanje, ali su pogodovale boljoj jonizaciji karboksilnih grupa antibiotika i OC i stvaranju većeg broja vodoničnih veza.

Kao što je bilo i očekivano, količina vezanog lijeka raste sa porastom koncentracije iz koje se vrši sorpcija, taj rast je proporcionalan porastu koncentracije, čak i veći za uzorak sa najvišim sadržajem karboksilnih grupa. Ovo se dešava zato što na količinu vezanog lijeka, pored koncentracije rastvora antibiotika utiču i drugi faktori kao što su promjena pH rastvora tokom procesa sorpcije (koja je najniža za uzorak sa najvišim sadržajem COOH grupa i pogoduje vezivanju jonskim vezama) i pristupačnost reaktivnih mjesta na OC.

Iz podataka za desorpciju ceftriaksona prikazanih u tabeli 4 može se vidjeti da se nakon 24 h u fiziološkom rastvoru sa oksidovane celuloze otpušta relativno mala količina vezanog lijeka (5-8 %). Kod uzoraka sa većim sadržajem karboksilnih grupa uočava se porast količine otpuštenog antibiotika. Ovakav trend porasta količine otpuštenog ceftriaksona prisutan je sa porastom koncentracije rastvora iz koga je vršena sorpcija.

Prema podacima iz tabele 4, najveća količina lijeka otpušta se u prva 4 sata procesa desorpcije sa svih uzoraka OC bez obzira na sadržaj karboksilnih grupa, a produžavanjem procesa desorpcije, u narednih 20 sati otpušta se sasvim mala količina lijeka. Mali stepen desorpcije ceftriaksona vezanog na OC posljedica je vezivanja antibiotika jakim sonim vezama i nešto slabijim vodoničnim. Iz tabele se vidi da koncentracija rastvora antibiotika ne utiče bitno na količinu otpuštenog lijeka jer je za rastvor duplo veće koncentracije zabilježena porast desorpcije sa za samo 1,02% .

Tabela 4. Količina otpuštenog ceftriaksona sa OC (mg/g) iz rastvora koncentracija  $c=1,7 \cdot 10^{-3}$  i  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol/L, modul kupatila 1:200, temperatura  $22 \pm 1^\circ\text{C}$ 

Vrijeme desorpcije (h)	Masa desorbovanog cefaleksina u mg iz rastvora $c=1,7 \cdot 10^{-3}$			Masa desorbovanog cefaleksina u mg iz rastvora $c=3,4 \cdot 10^{-3}$		
	2,71%	6,28%	9,83%	2,71%	6,28%	9,83%
	COOH	COOH	COOH	COOH	COOH	COOH
1	0,77	1,12	1,94	1,44	1,28	1,95
2	0,88	1,22	2,16	1,56	1,39	2,15
3	0,93	1,32	2,42	1,77	1,65	2,39
4	1,06	1,47	2,77	1,97	1,86	2,72
24	1,23	1,83	3,12	2,26	2,20	3,19

Obzirom da je u slučaju oksidovanog celuloznog vlakna u formi zavoja vezivanje antibiotika vršeno preko slabih jonoizmjenjivačkih grupa i u vodenom rastvoru koji nije puferovan, dobijene su zadovoljavajuće količine sorbovanog ceftriaksona i brzina otpuštanja koja odgovara potencijalnoj namjeni modifikovanog pamučnog zavoja sa vezanim antibiotikom [13].

## ZAKLJUČCI

- Prema dobijenim podacima za sorpciju ceftriaksona na modifiikovano celulozno vlakno, za obje koncentracije i sve stepene supstitucije, sorpcija značajno raste sa porastom koncentracije lijeka.
- Poredeći dobijene rezultate za proces desorpcije antibiotika sa modifikovanog zavoja, proizilazi da su svi uzorci desorbovali najviše ceftriaksona u vremenu do 4 časa.
- Povećanje stepena oksidacije celuloznog vlakna, odnosno povećanje sadržaja karboksilnih grupa ne utiče značajno na proces desorpcije ljekovitog preparata, ali u određenoj mjeri dolazi do veće degradacije celuloznih vlakana.
- Sa povećanjem koncentracije lijeka dolazi do neznatnog povećanja stepena desorpcije lijeka za sve uzorke, pa je najbolji rezultat sa ekonomskog i fiziološkog stanovišta pokazao uzorak srednjeg stepena supstitucije, dobijen sorpcijom iz majnje koncentracije lijeka.

## ZAHVALNICA

*Istraživanja su podržana od strane Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske kroz projekat: "Dobijanje celuloznog zavoja sa produženim antimikrobnim djelovanjem " (19/6-020/961-55/15).*

## LITERATURA

1. Škundrić, P., Kostić, M., Medović, A., Praskalo, J., Biološki aktivna vlakna na bazi modifikovanih polisaharida, Glasnik hem. i teh. RS **48** (2008) 93-103.
2. Rodić-Grabovac, B., Đudić, R., Dobijanje oksidiranog celuloznog vlakna sa anestezijским i antimikrobnim djelovanjem, Glasnik hem. i teh. RS **47** (2008) 55-59.
3. Ammar, H. O., Ghorab, M., El-Nahhas, S. A., Kamel, R., Polymeric Matrix System for

- Prolonged Delivery of Tramadol Hydrochloride, Part I: Physicochemical Evaluation, AAPS PharmSciTech **10**(1) (2009) 7-20.
4. Rodić Grabovac, B., Sailović, P., Đudić, R., Uticaj koncentracije cefazolina na dobijanje biološki aktivnog celuloznog vlakna, XI simpozijum "savremene tehnologije i privredni razvoj", zbornik radova, Leskovac 23. i 24. oktobar 2015., str.139-146.
  5. Đudić, R., Sailović, P., Rodić Grabovac, B., Rudić, B., Uticaj koncentracije rastvora cefaleksina na sorpciju na modifikovano celulozno vlakno, Glasnik hem., teh. i ek. RS, 11 (2015) 19-23.
  6. Nikiforova, T. E., Kozlov, V. A., Study of the Effect of Oxidative-Bisulfite Modification of the Cotton Cellulose on Its Ion Exchange Properties, Russ. J. Gen. Chem. **81**(10) (2011) 2136–2141.
  7. Rodić Grabovac, B., Đudić, R., Sailović, P., The obtaining of materials with antibacterial activity by bonding of cefazoline on modified cellulosic bandage, Contemp. Mater. **V-2** (2014) 222-227.
  8. Owens, H. M., Dash, A. K., Ceftriaxone Sodium: Comprehensive Profile, Profiles of drug substances, excipients, and related methodology, vol. 30, 1st edition, Academic Press, Omaha (2003) p.21
  9. Kumar, V., Yang, T.,  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4\text{-NaNO}_2$  mediated oxidation of cellulose- preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation, Carbohydr. Polym. **48** (2002) 403-412.
  10. USP (United States Pharmacopeia 23/National Formulary 18) (1995) *Oxidized cellulose* p. 318.
  11. Kankkunen, T., Controlled transdermal drug delivery by iontophoresis and ion-exchange fiber, Academic dissertation, University of Helsinki, Department of Pharmacy, 2002
  12. Sailović, P., Rodić Grabovac, B., Topalić-Trivunović Lj., Biološki aktivno vlakno sa ceftriaksonom, 53. savetovanje Srpskog hemijskog društva, zbornik radova, Kragujevac 10. i 11. jun 2016., str. 102-106.
  13. Sailović P., Uticaj strukture antibiotika iz reda cefalosporina na proces adsorpcije i desorpcije na oksidovanom celuloznom vlaknu u formi zavoja. Magistarski rad, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2013.

## THE INFLUENCE OF CEFTRIAZONE SOLUTION CONCENTRATION ON THE SORPTION ON TO OXIDIZED CELLULOSE FIBER

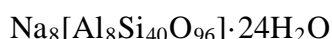
Pero Sailovic<sup>\*1</sup>, Branka Rodic Grabovac<sup>1</sup>, Snežana Uletilovic<sup>2</sup>

Obtaining bandage with biological activity is one of the most interesting trends in the development of new medical materials. This paper investigates the influence of ceftriazone solution concentration on the sorption during the process of obtaining biologically active fibers. The sorption of the drug was performed on the samples of oxidized cellulose (OC) with different content of carboxylic groups in an aqueous solution of ceftriazone in concentration of  $c=1,7 \cdot 10^{-3}$  and  $3,4 \cdot 10^{-3}$  mol / L at room temperature ( $22 \pm 2^\circ \text{C}$ ) while the desorption was carried out in physiological solution. The amounts of bound and released drug were determined by spectrophotometry in UV spectrum. It was found that the content of carboxyl groups on OC, ceftriazone solution concentration from which the sorption is carried out and the pH value influence the amount of bound drug. The results of the conducted experiment indicate that the maximum amount of bound drug (54,91 mg/g) obtained during the sorption from the solution is  $c=5,1 \cdot 10^{-3}$  mol/L and the maximum amount of drug released for the same sample is 3,19 mg/g.

Key words: ceftriazone, modified cellulose, influence of concentration of drug

**UTICAJ MODIFIKACIJE NA ADSORPCIONE OSOBINE MORDENITA****Naučni rad**J. Penavin Skundric<sup>1</sup>, Z. Levi<sup>2</sup>, S. Sladojevic<sup>2</sup>, R. Petrovic<sup>2</sup>, \*D. Bodroza<sup>2</sup><sup>1</sup> Tehnološki fakultet, Banjaluka, Univerzitet u Banjaluci, RS, BiH<sup>2</sup> Tehnološki fakultet, Banjaluka, Univerzitet u Banjaluci, RS, BiH, bodroa@yahoo.com

U radu je ispitivan uticaj modifikacije sintetičkog zeolita sa površinski aktivnom materijom (PAM). Zeoliti se mogu definisati i kao hidratizovani alumosilikati prostorne strukture u kojima se nalaze izmjenjivi katjoni i molekule vode, koja nije niti kristalna, niti konstitucijska. Mordenit se pojavljuje i kao prirodni, ali se može sintetizovati. Mordenit, korišten u ovom radu je sintetički, formule:



Struktura mu je porozna, sastoji se od dva sistema kanala koji su eliptičnog oblika, promjera 0,695nm i 0,581nm. Ima veoma visok modul  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Procesom modifikacije zeolita sa organskom PAM dolazi do djelimične neutralizacije negativnog naelektrisanja, a dobijeni organo minerali imaju veću efikasnost adsorpcije štetnih komponenti iz vode i vazduha. Adsorpcione osobine modifikovanog mordenita su ispitane sa kiselim (sirćetna i oleinska kiselina) i baznim ( $\text{NH}_3$ ) adsorbensima. Adsorpcija je praćena prema Freundlichovoj adsorpcionoj izotermini. Rezultati su pokazali da se radi o fizičkoj i višeslojnoj adsorpciji.

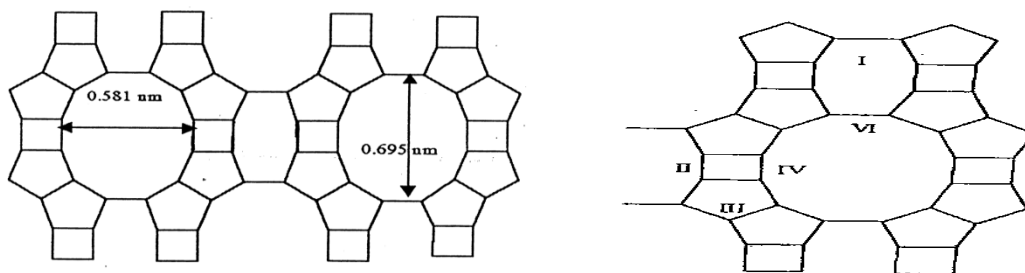
Ključne riječi: adsorpcija, površinski aktivne materije, organominerali, mordenit.

**UVOD**

Interes za zeolitima je i dalje u stalnom porastu zbog njihovih polifunkcionalnih svojstava i široke primjene u gotovo svim granama industrije. Porozni materijali kao što su zeoliti, široko se koriste kao adsorbensi, katalizatori i nosači katalizatora. Poznavanje njihovih osnovnih sorpcionih i strukturnih karakteristika je važan faktor za njihovu primjenu kao i za određivanje granica njihove primjene. Ono što zeolit čini posebno interesantnim jeste velika mogućnost njihove modifikacije pri čemu se dobivaju novi materijali željenih karakteristika. U ovom radu korišten je sintetski zeolit mordenit, kao polazni materijal, koji je modifikovan katjonski površinski aktivnom materijom (trietanolamin-diestermetilsulfat) kao adsorbens amonijaka i organskih kiselina iz tečne faze. (1-4)

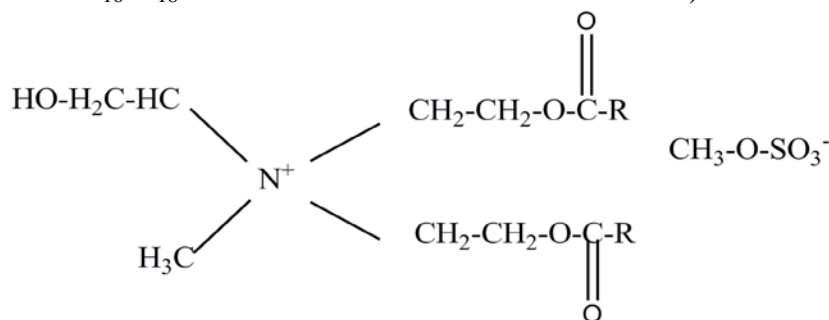
**MATERIJAL I METODE RADA**

Sintetski zeolit mordenit sa molskim odnosom  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13$ . Opšta strukturna formula je  $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{(48-x)}\text{O}_{96}$  (vrijednost x može biti od 0 – 24). Kristalnu rešetku mordenita karakteriše dvodimenzionalni cjevasti sistem eliptičnih pora, promjera 0,695 nm i 0,581 nm, koji daje mogućnost katjonima da mogu blokirati ulaze u ove pore. Položaj katjona u kristalnoj rešetci mordenita može da bude različit i prikazan je na slici 1.



Slika 1. Poprečni presjek strukture mordenita po ravni ab (lijevo). Poprečni presjek strukture mordenita po ravni ab sa označenim mjestima katjona (desno).

Modifikacija mordenita je urađena sa katjonski površinski aktivnom materijom propagenom, koja se sastoji uglavnom od  $C_{16}/C_{18}$  zasićenih i nezasićenih masnih kiselina).



Srednja molarna masa aktivne supstance je 694 g/mol. Proizvod je sastavljen iz 90 mas.% aktivne supstance, izopropanola 10 mas.% i vode 0,05 mas.%, pH vrijednost se kreće od 2,5 do 3,5.

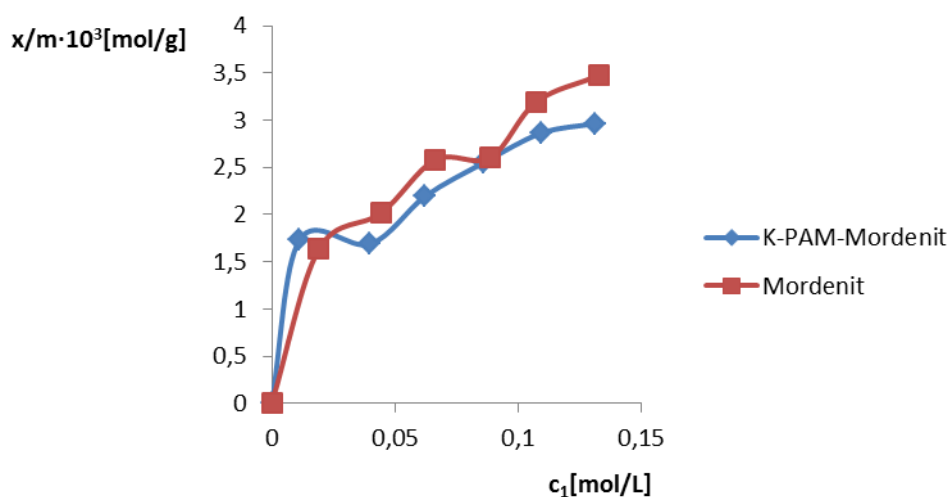
Na temperaturi od  $200^\circ C$  je bijelo-žućkaste boje u obliku paste. Tačka kristalizacije je od  $330^\circ C$  do  $390^\circ C$ . (5,6)

Modifikacija mordenita je rađena tako što je zeolit pomješan sa vodenim rastvorom surfaktanta ( $c = 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ) tokom šest sati na  $20^\circ C$  i još 18 sati uz povremeno miješanje. Nakon filtriranja dobiveni uzorak je sušen 2 sata na  $105^\circ C$ .

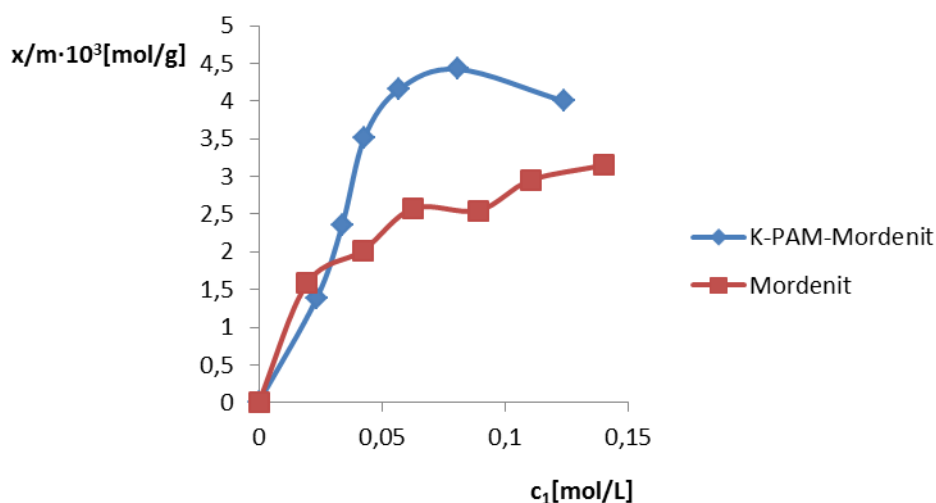
(Ispitivanje adsorpcionog ponašanja modifikovanih i nemodifikovanih uzoraka vršeno je alkoholnim rastvorom oleinske kiseline ( $c = 0,01-0,1 \text{ mol/L}$ ) i vodenim rastvorom sirćetne kiseline,  $CH_3COOH$  ( $c = 0,02-0,14 \text{ mol/L}$ ), čije su koncentracije (prije i poslije adsorpcije) određivane volumetrijski, titracijom standardnim rastvorom  $KOH$  ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ) i standardnim rastvorom  $NaOH$  ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ). Kao bazni adsorbat korišten je amonijačni rastvor ( $c = 0,05-0,20 \text{ mol/L}$ ), čija je koncentracija (prije i poslije adsorpcije) određivana titracijom standardnim rastvorom  $HCl$  ( $c = 0,1 \text{ mol/L}$ ). Mjerenja su vršena na temperaturama od  $5$  i  $25^\circ C$ . Odvage adsorbensa su bile 1,0 gram, a vrijeme kontakta adsorbens/adsorbat 3 sata. Za obradu rezultata korištena je Freundlichova adsorpciona izoterma.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati adsorpcije vodenog rastvora amonijaka na mordenitu (MOR) i modifikovanom zeolitu (K-PAM-MOR) dati su na slikama 2 i 3.

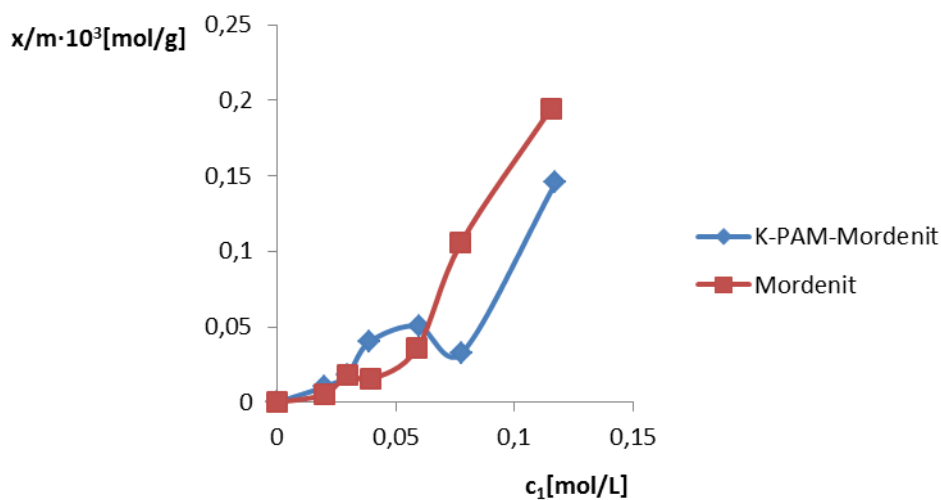


Slika 2. Freundlichova adsorpciona izoterma za sisteme ( $\text{NH}_3$ - MOR) i ( $\text{NH}_3$ - K-PAM-MOR) na  $5^\circ\text{C}$

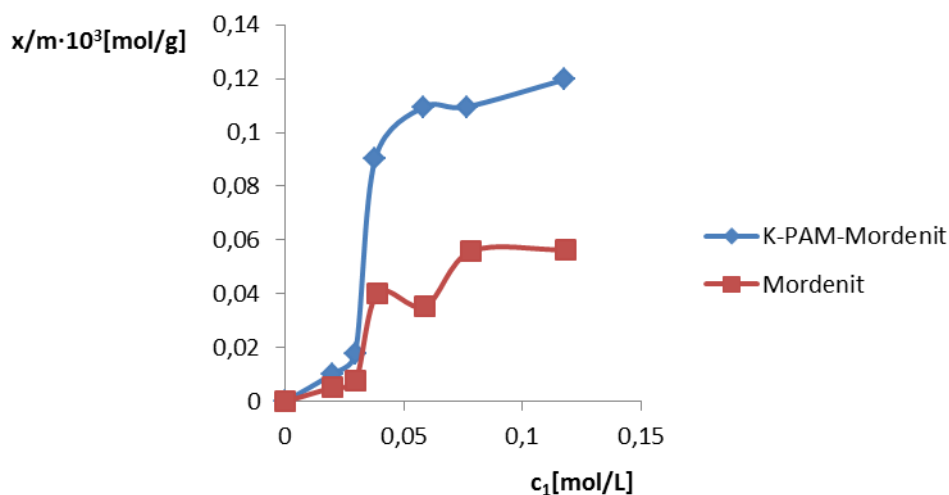


Slika 3. Freundlichova adsorpciona izoterma za sisteme ( $\text{NH}_3$ - MOR) i ( $\text{NH}_3$ - K-PAM-MOR) na  $25^\circ\text{C}$

Rezultati adsorpcije vodenog rastvora sirćetne kiseline na mordenitu (MOR) i modifikovanom zeolitu (K-PAM-MOR) su dati na slikama 4 i 5.

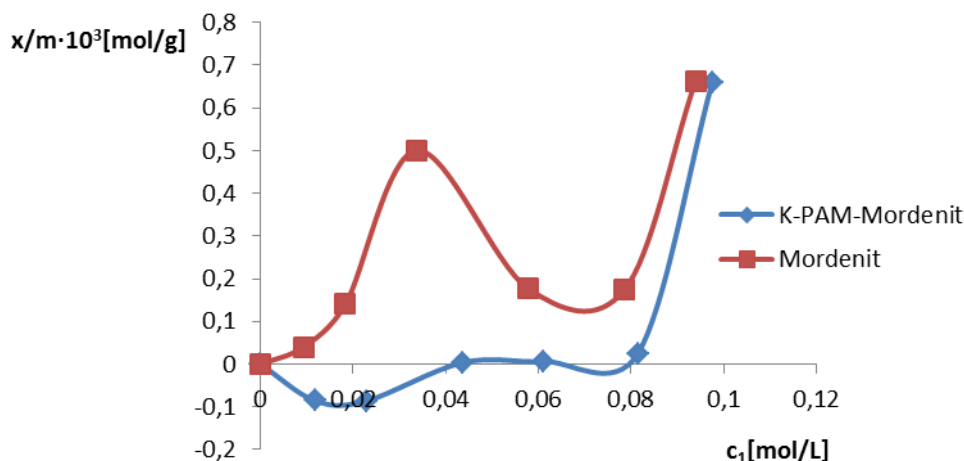


Slika 4. Freundlichova adsorpciona izoterma za sisteme ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  - MOR) i ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  - K-PAM-MOR) na  $5^\circ\text{C}$

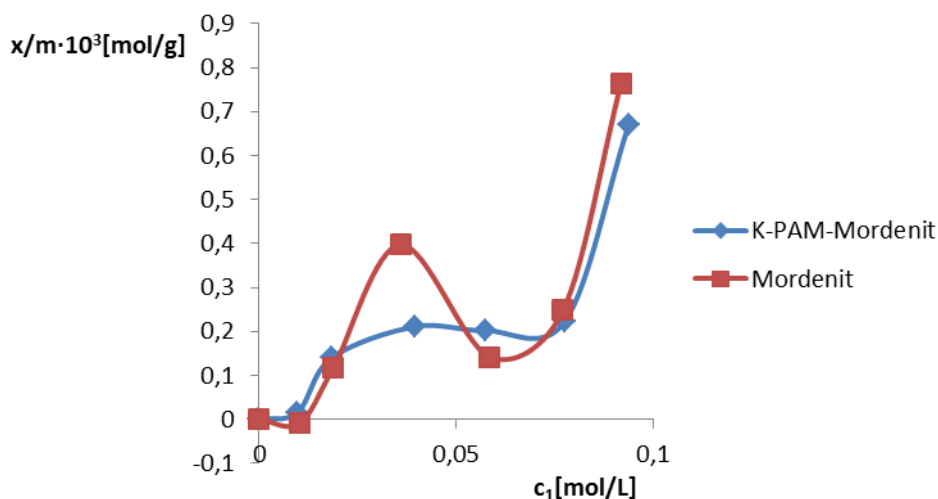


Slika 5. Freundlichova adsorpciona izoterma za sisteme ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  - MOR) i ( $\text{CH}_3\text{COOH}$  - K-PAM-MOR) na  $25^\circ\text{C}$

Rezultati adsorpcije alkoholnog rastvora oleinske kiseline na mordenitu (MOR) i modifikovanom zeolitu (K-PAM-MOR) su dati na slikama 6 i 7.



Slika 6. Freundlichova adsorpciona izoterma za sisteme (oleinska kiselina - MOR) i (oleinska kiselina H - K-PAM-MOR) na 5°C



Slika 7. Freundlichova adsorpciona izoterma za sisteme (oleinska kiselina - MOR) i (oleinska kiselina - K-PAM-MOR) na 25°C

Iz Freundlichovih adsorpcionih izoterma za adsorpciju amonijaka na izvornom uzorku mordenita (slika 2) se vidi prisustvo više platoa, što dovodi do zaključka da su male molekule  $\text{NH}_3$ , pored adsorpcije na površini, popunjavale pore u unutrašnjosti zeolita adsorpcijom u više slojeva. Kod adsorpcije na modifikovanom uzorku (slika 3) se može primjetiti nestanak pojedinih platoa što ukazuje na to da su molekule katjon površinske aktivne materije (K-PAM) začepile unutrašnje pore zeolita, te da su se molekule  $\text{NH}_3$  vezale na površini zeolita. Na višoj temperaturi adsorpcije primjetno je povećanje broja adsorbovanih molekula  $\text{NH}_3$  na modifikovanom uzorku u odnosu na izvorni uzorak što dovodi do zaključka da se kod modifikovanog uzorka javlja hemisorpcija.

Na osnovu Freundlichovih adsorpcionih izoterma za adsorpciju organskih kiselina na izvornom i modifikovanom uzorku mordenita (slike 4,5,6,7) može se primjetiti da su se ove kiseline slabije adsorbovale u odnosu na amonijak, što se može objasniti na osnovu veličine i oblika adsorbata. Naime, molekule sirćetne i oleinske kiseline ( $s = 0,68 \text{ nm}^2$ ) su veće od molekula amonijaka ( $s =$



0,032 nm<sup>2</sup>) i za razliku od njih imaju oblik lanca ili trake. Iz tog razloga adsorpcija ovih molekula se nije mogla odvijati u unutašnjosti pora adsorbensa, pa su se one adsorbovale samo na njegovoj površini. I u slučaju adsorpcije organskih kiselina dolazi do povećanja broja adsorbovanih molekula sa povišenjem temperature što ukazuje da se i ovdje javlja hemijska adsorpcija.

Kod modificovanog uzorka, pri adsorpciji oleinske kiseline na nižoj temperaturi dolazi do pojave „negativne adsorpcije“ što se može objasniti adsorbovanjem molekula rastvarača na površini adsorbensa. Naime, ako znamo da je kao rastvarač kod pripreme rastvora oleinske kiseline korišten etanol, za razliku od druga dva adsorbata koji su pripremani iz vodenih rastvora, može se zaključiti da su manje organske molekule etanola dobile prednost pri adsorpciji u odnosu na veće molekule oleinske kiseline.

Pri adsorpciji ovih kiselina na višoj temperaturi primjetan je veći broj adsorbovanih molekula oleinske kiseline u odnosu na sirćetnu kiselinu koja ima kraći lanac i samim tim bilo je za očekivati da će se ona bolje adsorbovati. Ova anomalija se objašnjava na osnovu rotacije molekula adsorbata na površini adsorbensa. Naime, pretpostavlja se da su se molekule oleinske kiseline više vezale okomito, preko funkcionalnih grupa, na površinu adsorbensa za razliku od molekula sirćetne kiseline koje su većinom zauzimale horizontalni položaj i time zauzimale veću površinu adsorbensa, a samim tim je bilo manje slobodnog prostora za adsorpciju drugih molekula ovoga adsorbata.

## ZAKLJUČCI

Na višoj temperaturi adsorpcije primjetno je povećanje broja adsorbovanih molekula NH<sub>3</sub> na modificovanom uzorku u odnosu na izvorni uzorak što dovodi do zaključka da se kod modificovanog uzorka javlja hemisorpcija.

Sirćetna i oleinska kiselina su se slabije adsorbovale u odnosu na amonijak, što se može objasniti na osnovu veličine i oblika adsorbata.

I u slučaju adsorpcije organskih kiselina dolazi do povećanja broja adsorbovanih molekula sa povišenjem temperature što ukazuje da se i ovdje javlja hemijska adsorpcija.

Kod modificovanog uzorka, pri adsorpciji oleinske kiseline na nižoj temperaturi dolazi do pojave „negativne adsorpcije“ što se može objasniti adsorbovanjem molekula rastvarača na površini adsorbensa.

Molekule oleinske kiseline su se više vezale okomito, preko funkcionalnih grupa, na površinu adsorbensa za razliku od molekula sirćetne kiseline koje su većinom zauzimale horizontalni položaj.

## LITERATURA

- [1] J. Penavin-Škundrić, Z. Levi, N. Čegar, S. Zeljković, S. Sladojević, B. Škundrić, D. Lazić: Neorganski oksidi modifikovani surfaktantima kao adsorbensi za organske supstrate, Knjiga radova, Naučni skup "Savremeni materijali", ANURS, Banja Luka, s. 247-257 (2010).
- [2] T. Kawai, K. Tsutsumi: Characteristics of Surfactants and Phenol on Modified Zeolites from their Aqueous Solutions, Colloid and Polymer Science, Vol. 273, 8 (1995).
- [3] A. Vujaković, M. Tomašević-Čanović, A. Daković, V. Dondur: The Adsorption of Sulphate, Hydrogenchromate and Dihydrogenphosphate Anions on Surfactant-Modified Clinoptilolite, Applied Clay Science, 677 (2000).
- [4] Levi Z., Ponašanje nekih alumosilikata i njihovih katjon modifikovanih formi pri adsorpciji fenola iz vodene sredine, Doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjaluci, (2010)
- [5] Levi Z., Jelena Penavin, Slavica Sladojević, Jovan B. Škundrić, Darko Bodroža, B. Škundrić, *Study of Phenol Adsorption from the Aqueous Environment on the Modified Alumina*, The Second Scientific International Conference, Water and Nanomedicine, Book of Abstracts, Banja Luka, 48, (2011)
- [6] Z. Levi, D. Bodroža, S. Sladojević, D. Lazić, J. P. Škundrić, P. Dugić: „Uticaj površinski aktivne materije – PAM na adsorpcione osobine mordenita“, VIII Naučno-stručni simpozij sa međunarodnim učešćem „Metalni i nemetalni materijali“, Zenica, 261-267 (2010.)

## THE IMPACT OF THE MODIFICATION ON THE ADSORPTION PROPERTIES OF MORDENITE

The effect of modification of synthetic zeolites with surface active compounds (SACs) was examined in this paper. Zeolites can be defined as a hydrated aluminosilicates of spatial structure containing exchangeable cations and water molecules which is neither crystalline nor constitutively. Mordenite appears as natural, or it can be synthesized. In this paper a synthetic mordenite was used:



The structure of this mordenite is porous and consists of two systems of channels which have elliptical shape, with a diameter 0,695nm and 0,581nm. It has a very high modulus  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . The process of modification of zeolites with organic SACs leads to partial neutralization of negative charge, and obtained organo minerals have higher adsorption efficiency of harmful components in water and air. Adsorption properties of the modified mordenite are tested with acidic (acetic and oleic acid) and alkalic ( $\text{NH}_3$ ) adsorbents. Adsorption was monitored according to Freundlich adsorption isotherm. The results showed that it is multilayer and physical adsorption.

Key words: adsorption, surface active agents, organominerals, mordenite.

## ISPITIVANJE FIZIČKO-HEMIJSKIH KARAKTERISTIKA ZEOLITA TIPA HEU

Naučni rad

\*S Sladojević<sup>1</sup>, D. Bodroža<sup>1</sup>, J. Penavin-Škundrić<sup>2</sup>, Z. Levi<sup>1</sup>, D. Lazić<sup>3</sup>, G. Ostojić<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, RS, BiH

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjaluci, Prirodno-matematički fakultet, RS, BiH

<sup>3</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, RS BiH

<sup>4</sup>Fabrika "Alumina" d. o.o., Zvornik, RS, BiH

U ovom radu su ispitivane fizičko-hemijske karakteristike prirodnog zeolitnog uzorka tipa HEU, oznake: Petzel-P, molskog odnosa Si/Al=3,99. Urađena je rentgenostrukturalna analiza zeolitnog uzorka i određen mineraloški sastav. Hemijski sastav je određen metodom atomske apsorpcione spektroskopije (AAS metodom) u kombinaciji sa klasičnim analitičkim metodama. U cilju ispitivanja adsorpcionih karakteristika Petzel-P zeolita, praćena je adsorpcija amonijaka iz vodenog, alkoholnog (etanol) i acetonskog rastvora. Analiza dobivenih rezultata je pokazala da se najviše amonijaka adsorbovalo iz acetonskog rastvora.

Ključne riječi: hojlandit, klinoptilolit, adsorpcija, amonijak

### UVOD

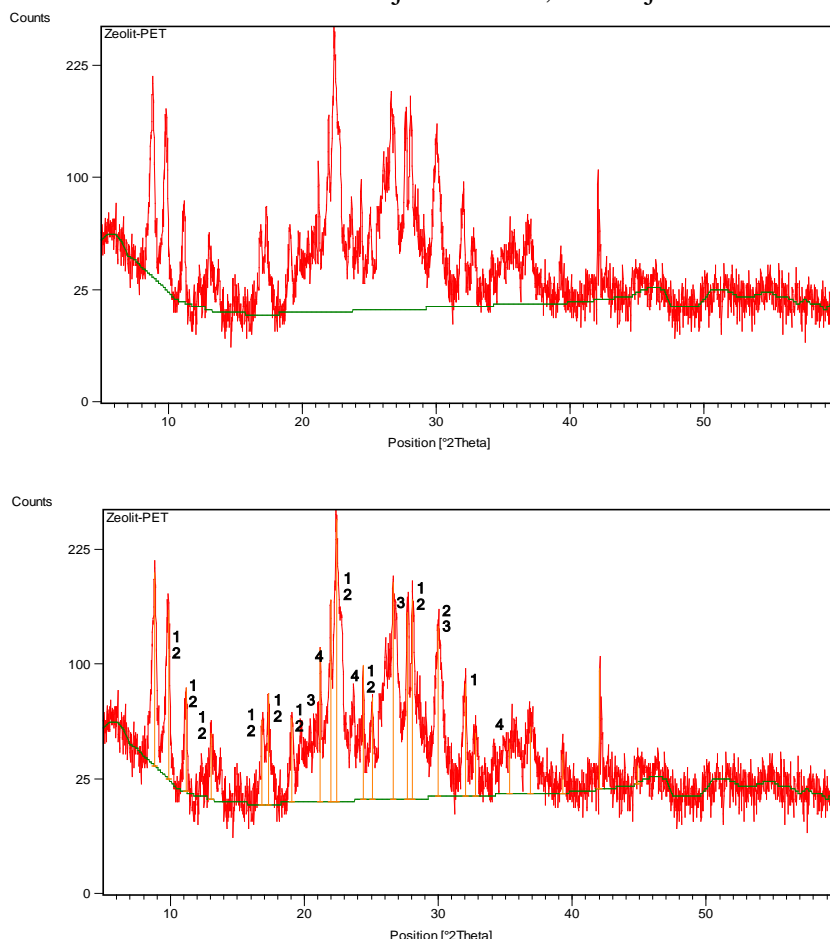
Danas je teško naći područje industrije i života u kojem zeoliti nisu našli svoju primjenu [1-6]. Pored primjene velikog broja sintetičkih zeolita, čiji se broj stalno povećava, vrlo značajno mjesto svakako imaju i prirodni zeolitni materijali, koji su ekonomski i ekološki prihvatljiviji, te su i dalje predmet mnogih naučnih istraživanja. Zeoliti su jedni od rijetkih minerala u prirodi koji imaju negativno naelektrisanje, te mogućnost jonske zamjene pozitivno naelektrisanih specija iz okruženja, a da pritom ne izgube i ne unište vlastitu strukturu [7-9]. Poznato je više od dvjesto prirodnih zeolitnih minerala koji su najvećim dijelom nastali pretvaranjem alumosilikatnih materijala vulkanskog porijekla. Najznačajniji zeolitni minerali koji se javljaju u sedimentnim stijenama su analcim, klinoptilolit, hojlandit, lomontit, a zatim habazit, erionit, mordenit i natrolit. Prirodne forme zeolita se razlikuju od sintetičkih po molskom odnosu Si/Al i po vrsti katjona u njihovom sastavu, a zajedničke osobine svih zeolita su poroznost na nivou molekula ostvarena prisustvom dobro definisanih šupljina međusobno povezanih kanalima, isti raspored tetraedara u kristalnoj strukturi i prisustvo drugih takozvanih gostujućih specija koje stabiliziraju strukturu zeolita [9,10]. Zeolitni tufovi predstavljaju mineralna ležišta prirodnih zeolita, od kojih najveći ekonomski interes imaju tufovi tipa HEU (hojlandit - klinoptilolit). Ovi minerali se mogu razlikovati po molskom odnosu Si/Al (koji se kreće između 3,73 do 5,61) ili po zastupljenosti i rasporedu izmjenljivih katjona koji se nalaze van tetraedarskih položaja u strukturi ovih minerala [6,12]. U ovom radu su ispitivane fizičko-hemijske karakteristike prirodnog zeolitnog uzorka sa područja Srbije (Vranje) pod oznakom: Petzel-P. Mineraloškom i hemijskom analizom je utvrđeno da se radi o uzorku u kome je dominantan mineral klinoptilolit-hojlandit, čiji molski odnos Si/Al iznosi 3,99. Praćenjem adsorpcije amonijaka iz različitih rastvora (vodeni, etanolski i acetonski) na temperaturi od 288 K ispitivane su adsorpcione mogućnosti ovog zeolitnog materijala. Rezultati su pokazali da je adsorpcija amonijaka iz acetonskog rastvora bolja u odnosu na adsorpciju iz vodenog i etanolskog rastvora.

## MATERIJAL I METODE RADA

Urađena je priprema i karakterizacija zeolitnog uzorka za analizu. Metodom difrakcije X-zraka (XRD) urađena je analiza praha na difraktometru Philips PW 1710 uz upotrebu Cu antikatode (40 kV, 50 mA,  $K\alpha = 0,154056$  nm). Snimanje je vršeno u području  $2\theta$  od 5 do  $40^\circ$ , a rezultati su obrađeni korištenjem softvera za automatsku difrakciju praha (PC-APD) i ICDD/JCPDS PDF-2 baze podataka. Hemijski sastav je određen AAS u kombinaciji sa klasičnim analitičkim metodama. Specifična površina uzorka je određena BET-metodom na instrumentu Flowosorb-2300 u kompaniji "Alumina" u Zvorniku. Za praćenje adsorpcije amonijaka na ovom zeolitnom uzorku kao adsorbentu, pripremani su amonijačni rastvori u vodi, etanolu i acetonu, koncentracije od 0,02 mol/L do 0,07 mol/L. Masa adsorbenta je bila oko 1 g (sa tačnošću  $\pm 0,0001$  g), a volumen adsorbata 50,00 mL. Temperatura adsorpcije je bila 288 K, a nakon što je utvrđeno optimalno vrijeme za postizanje ravnotežnog stanja, adsorpcija je praćena tri sata.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rentgenostrukturalna analiza Petzel-P zeolita je pokazala da je u ovom uzorku najzastupljeniji mineral klinoptilolit hojlanditskog tipa, a da su prisutni i feldspat i albit (slika 1). Karakterizacija uzorka Petzel-P zeolita kao adsorbenta data je u tabeli 1, a hemijski sastav u tabeli 2.



Slika 1. Difraktogram Petzel-P zeolita

1 – Klinoptilolit,  $(NaK)_6 (SiAl)_{36} O_{72} \cdot 20H_2O$ ;

2 – Hojlandit,  $(Na_{1,72}K_{0,40})(Ca_{2,65}Ba_{0,03}Sr_{0,87})(Al_{9,29}Si_{26,73})O_{72} \cdot 26H_2O$ ;

3 – Feldspat,  $(K,Na)AlSi_3O_8$ ;

 4 – Albit,  $NaAlSi_3O_8$ 

Tabela 1. Osnovne karakteristike Petzel-P zeolita (adsorbensa)

Adsorbens	Molski odnos Si/Al	Specifična površina/m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Petzel-P</i>	3,99	20,00

Tabela 2. Hemijski sastav Petzel-P zeolita

Komponenta	Sadržaj / %
SiO <sub>2</sub>	63,28
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,90
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,43
TiO <sub>2</sub>	0,73
CaO	1,82
g.ž.*	10,30
Na <sub>2</sub> O	0,68

\*gubitak žarenjem

Rezultati praćenja adsorpcije su dati u tabelama od 3 do 5. Adsorpcioni sistemi su analizirani na osnovu Frojndlihove (Freundlich) adsorpcione izoterme, koja se sa zadovoljavajućom tačnošću može primijeniti za karakterizaciju adsorpcije iz tečne faze (slika 2).

Tabela 3. Adsorpcija amonijaka iz vodenog rastvora, T=288 K

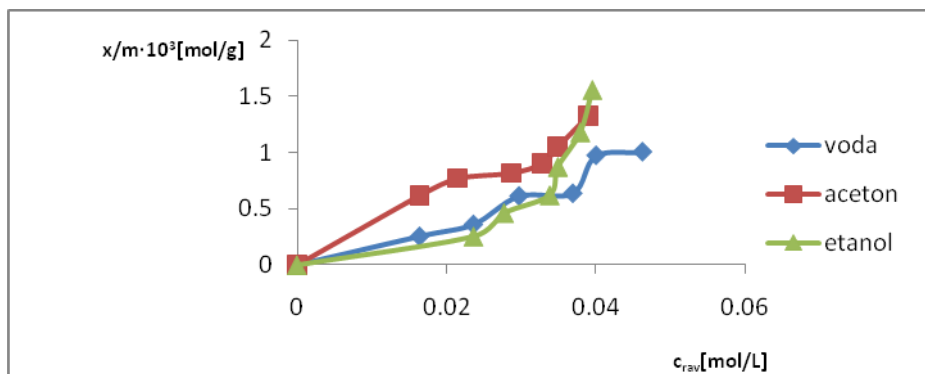
c <sub>o</sub> [mol/L]	c [mol/L]	x [mol]	m [g]	x/m · 10 <sup>3</sup>	ln c	lnx/m
0,0287	0,0164	0,615	0,9953	0,6179	-4,1105	-7,3892
0,0369	0,0215	0,770	0,9996	0,7703	-3,8397	-7,1687
0,0451	0,0287	0,820	1,0014	0,8188	-3,5509	-7,1076
0,0508	0,0328	0,900	0,9981	0,9017	-3,4173	-7,0112
0,0559	0,0349	1,050	0,9996	1,0504	-3,3553	-6,8586
0,0656	0,0390	1,330	1,0005	1,3293	-3,2442	-6,6231

Tabela 4. Adsorpcija amonijaka iz acetonskog rastvora, T=288 K

c <sub>o</sub> [mol/L]	c [mol/L]	x [mol]	m [g]	x/m · 10 <sup>3</sup>	ln c	lnx/m
0,0287	0,0236	0,255	1,0043	0,2539	-3,746	-8,2785
0,0369	0,0277	0,460	0,9964	0,4617	-3,5863	-7,6807
0,0462	0,0338	0,620	1,0003	0,6198	-3,3873	-7,3861
0,0523	0,0349	0,870	0,9988	0,8710	-3,3553	-7,0458
0,0615	0,0379	1,180	1,0016	1,1781	-3,2728	-6,7438
0,0708	0,0395	1,565	1,0072	1,5538	-3,2314	-6,4670

Tabela 5. Adsorpcija amonijaka iz alkoholnog rastvora,  $T=288\text{ K}$ 

$c_o$ [mol/L]	$c$ [mol/L]	$x$ [mol]	$m$ [g]	$x/m \cdot 10^3$	$\ln c$	$\ln x/m$
0,0215	0,0164	0,255	0,9960	0,2560	-4,1105	-8,2702
0,0308	0,0236	0,360	0,9949	0,3618	-3,7465	-7,9243
0,0420	0,0297	0,615	1,0020	0,6137	-3,5166	-7,3959
0,0497	0,0369	0,640	1,0040	0,6374	-3,2995	-7,3580
0,0595	0,0400	0,975	1,0020	0,9730	-3,2189	-6,9351
0,0667	0,0462	1,025	1,0194	1,0054	-3,0748	-6,9023


 Slika 2. Frojndlijeva adsorpciona izoterma za sisteme amonijak/Petzel-P,  $T=288\text{ K}$ 

Za sve analizirane adsorpcione sisteme je izračunat broj adsorbovanih molekula amonijaka na Petzel-P zeolitu kao adsorbensu na pojedinim platoima ( $x/m = \text{plato}$ ), kao i ukupna površina svih adsorbovanih molekula izražena u  $\text{m}^2$  (tabela 6).

Tabela 6. Pregled parametara adsorpcije amonijaka na Petzel-P zeolitu

Adsorbat	Br. adsor. molek./ $10^{19}$ na platou	Površina svih molek./ $\text{m}^2$ na platou
$\text{NH}_3$ (vodeni rastvor)	I - 1,87 II - 2,98	I - 0,561 II - 0,894
$\text{NH}_3$ (acetonski rastvor)	I - 2,38	I - 0,714
$\text{NH}_3$ (alkoholni rastvor)	I - 1,61	I - 0,483

Analizom dobivenih rezultata može se uočiti da se adsorpcija amonijaka iz vodenog rastvora odvija u dva stepena (registruju se dva platoa na adsorpcionoj krivoj), dok je kod adsorpcije ovog adsorbata iz acetonskog i alkoholnog rastvora izražen jedan plato. Poredeći broj adsorbovanih molekula amonijaka na I platou, može se zaključiti da se najviše molekula adsorbovalo iz acetonskog rastvora (oko 48 % više nego iz alkoholnog i 27 % više nego iz vodenog rastvora). Kako je poznato zeoliti posjeduju aktivna mjesta (centre) na svojoj površini, koji su kiselog (ponekad i baznog) karaktera, čiji intenzitet zavisi od elektrostatskog potencijala prisutnog katjona u zeolitnoj mreži koji kompenzira naelektrisanje same aluminosilikatne strukture, a koji se javlja zbog razlika u naelektrisanju aluminijevog i silicijumovog jona [7-10]. Prirodni zeolit klinoptilolit sadrži

Brenstedove (Brönsted) i Luisove (Lewis) kisele centre, čiji odnos zavisi od termičke obrade [10,13,14]. Kako se ovdje radi o polarnim rastvaračima, koji su u pravilu aktivni rastvarači, te utiču na osobine drugih polarnih jedinjenja u rastvoru, dolazi do njihovog većeg ili manjeg učešća u intermolekulskim i interjonskim reakcijama. Kada su u čistom stanju oni podliježu i autojonizaciji, što može biti značajno za izvođenje kiselinsko-baznih i katalitičkih reakcija u takvim rastvaračima. Molekulu amonijaka, također, odlikuje znatna polarnost, koja potiče od piramidalne strukture molekula i polarnosti N-H veze, tako da je tečni amonijak najbližiji vodi od svih rastvarača, zbog izraženog dipolnog karaktera. Najvjerovatnije su se dipolne molekule ovih polarnih rastvarača (vode i etanola) djelimično vezale na aktivna mjesta na površini zeolita i zbog sličnosti kiselinsko-baznih osobina sa amonijakom (svi su protonski rastvarači) bile konkurentne molekulama  $\text{NH}_3$ , više nego kada je u pitanju aceton (aprotonski rastvarač), u kojem je adsorpcija bila uspješnija, jer su aktivni centri koji su odgovorni za adsorpciju bili pristupačniji amonijaku.

## LITERATURA

- [1] Trimm, D. L. Design of Industrial Catalysts, Elsevier, Amsterdam, (1980).
- [2] Vujaković, A., Daković, A., Lemić, J., Radosavljević-Mihajlović, A., Tomašević-Čanović, M., Organomineralni kompleksi-adsorbenti za prečišćavanje voda. Inter.Conf. "Waste waters, municipal solid waste and hazardous wastes", Kopaonik, (2000).
- [3] Pond, W.G., Mumpton, F.A., Zeo-Agriculture, Use of Natural Zeolites in Agriculture and Aquaculture, Westview, Boulder, Co, 59, (1984) 1320.
- [4] Sopkova, A., Mondik, P., Rehakova, M., Zeolites and Veterinary Pharmacy, STS Pharma Sciences, 4 (1994).
- [5] Sladojević, S., Bodroža, D., Penavin-Škundrić, J., Levi, Z., Vasiljević, Lj., Škundrić, B., Spektrofotometrijsko praćenje adsorpcije monoazo tekstilne boje na MFI zeolitima, Zbornik radova, X Naučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem "Metalni i nemetalni materijali", Bugojno, BiH, (2014) 341-347.
- [6] Radosavljević-Mihajlović, A., Matović, B., Prirodni zeoliti i mogućnost njegove primene u zaštiti životne sredine, NBP, Nauka, Tehnika, bezbednost 13(2) (2008).
- [7] Csicsery, S. M. Zeolites, 4, 202, (1984).
- [8] Greg, S. J., Sing, K.S.W. Adsorption, Surface Area and Porosity, Academic Press, London, New York, Tokyo, Toronto, (1982).
- [9] Bodroža, D., Magistarski rad: Hemija na površini nekih MFI, FAU i BEA zeolita, Tehnološki fakultet, (2015).
- [10] Penavin-Škundrić, J., Sladojević, S. i ostali, Uticaj hemije na površini alumosilikatnih i oksidnih materijala na adsorpciju kiselih i baznih organskih i neorganskih komponenti iz vodene sredine, Projekat Ministarstva nauke i tehnologije RS, Banjaluka, (2012).
- [11] Mumpton, F. A., Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, In D.Kallo and H. S. Sherry, Eds., Akademiai Kiado, Budapest, (1988).
- [12] Armbruster, T., Clinoptilolite heulandite: applications and basic research, Proceedings of the 13th International Zeolite Conference, Montpellier, France, (2001) 13-27.
- [13] Radosavljević-Mihajlović, A., Stojanović, J., Kašić, V., Uporedne mineraloške, kristalohemijske i termičke osobine ležišta zeolitskih tufova Srbije bogatih mineralima HEU-tipa, Radovi Geoinstituta, 40 (2005).
- [14] Zabochnicka-Swiatek, M., Malinska, K., Removal of Ammonia by Clinoptilolite, Global Nest Journal, Vol 12, 3, (2010) 256-261.

## STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF HEU TYPE ZEOLITE

\*S. Sladojevic<sup>1</sup>, D. Bodroza<sup>1</sup>, J. Penavin-Skundric<sup>2</sup>, Z. Levi<sup>1</sup>, D. Lazic<sup>3</sup>, G. Ostojic<sup>4</sup>

<sup>1</sup>University in Banjaluka, Faculty of Technology, RS, BiH

<sup>2</sup>University in Banjaluka, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, RS, BiH

<sup>3</sup>University in Istocno Sarajevo, Faculty of Technology, Zvornik, RS BiH

<sup>4</sup>Company "Alumina" d. o.o., Zvornik, RS, BiH

\*slavica.sladojevic@gmail.com

Apart from the application of a great number of synthetic zeolites as adsorbents and catalysts, natural zeolite materials also certainly have a very significant position in surface reactions and still are a subject of many scientific researches. Nowadays we know about more than two hundred zeolite materials, which mostly originated by the transformation of aluminosilicate materials of volcanic origin. This study examined the physical and chemical characteristics of HEU type natural zeolite sample, marked by: PETZEL-P, mole ratio Si/Al=3.99. X-ray structural analysis of the zeolite sample was conducted and its mineral composition was determined. Chemical composition was established by AAS method in combination with the classical analytic methods. For the purpose of examining adsorption characteristics of PETZEL-P zeolite, adsorption was observed of ammonia from the aqueous, alcohol (ethanol) and acetate solution. Analysis of the obtained results showed that the best effect of ammonia adsorption was achieved from the acetone solution.

Key words: heulandite, clinoptilolite, adsorption, ammonia



# ISPITIVANJE INTERAKCIJA CO(II) I MN(II) IONA SA ASKORBINSKOM KISELINOM PRIMJENOM FTIR SPEKTROSKOPIJE

Naučni rad

Cipurković Amira<sup>1</sup>, \*Horozić Emir<sup>1</sup>, Marić Snježana<sup>1</sup>, Šestan Indira<sup>2</sup>, Crnkić Aida<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska br. 4, 75 000 Tuzla, BiH  
emir.horozic@hotmail.com

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, Univerzitetska br. 8, 75 000 Tuzla, BiH

Kobalt i mangan kao mikrobiogeni elementi su od izuzetnog značaja za ljudski organizam jer ulaze u sastav velikog broja enzima sa različitim funkcijama. Askorbinska kiselina, sa druge strane, predstavlja izuzetno važan spoj za biološke sisteme, budući da povećava imunološki odgovor organizma pri širokom spektru infekcija i alergija.

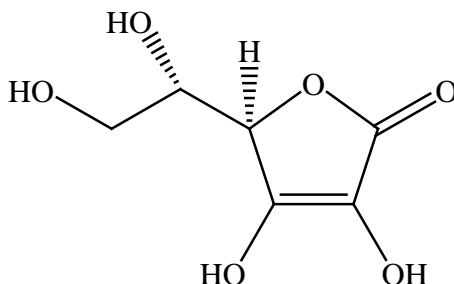
Cilj ovog istraživanja je da se primjenom FTIR spektroskopije ustanove potencijalne interakcije navedenih iona biometala sa askorbinskom kiselinom u približno fiziološkim uslovima, budući da askorbinska kiselina u organizmu može stvarati određene asocijate sa Mn(II) i Co(II) ionima. Za snimanje FTIR spektara pripremane su KBr pastile, dobijene usitnjavanjem i miješanjem izdvojenih čvrstih produkata interakcije metal-ligand (M-L) pri odgovarajućim pH vrijednostima sa čvrstim KBr.

Rezultati pokazuju da se spektar čiste askorbinske kiseline značajno razlikuje od spektara model sistema Co(II)-askorbinska kiselina, odnosno Mn(II)-askorbinska kiselina, prvenstveno u oblastima talasnih brojeva  $3600-3200\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnim za vibracije O-H grupe/a i  $1752\text{ cm}^{-1}$ , karakterističnim za C=O grupu. Može se zaključiti da dolazi do izmjena u strukturi askorbinske kiseline prilikom interakcije sa Co(II) i Mn(II) ionom i da se interakcija uspostavlja prvenstveno preko kisikovih donorskih atoma hidroksilnih grupa i karbonilne grupe.

Ključne riječi: askorbinska kiselina, kobalt, mangan, FTIR spektri, O-donor atomi

## UVOD

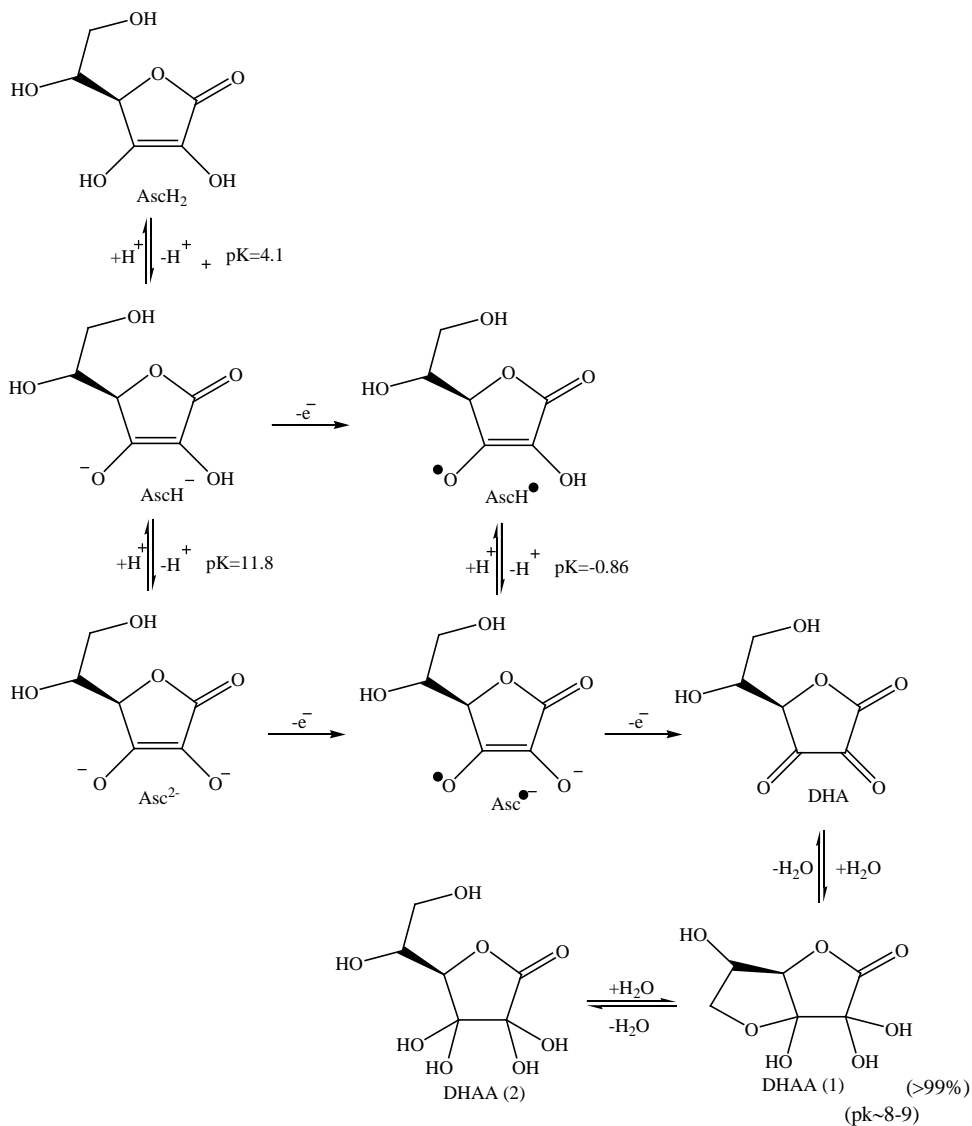
Askorbinska kiselina, u narodu poznata kao vitamin C, je organsko jedinjenje sa izrazitim antioksidativnim osobinama. Po IUPAC nomenklaturi askorbinska kiselina predstavlja (R)-3,4-dihidroksi-5-((S)-1,2-dihidroksietil)furan-2(5H)-on i njena strukturna formula prikazana je na slici 1.



Slika 1. Strukturna formula askorbinske kiseline  
Figure 1. Structure of ascorbic acid

Askorbinska kiselina se često koristi kao aditiv u prehrambenoj industriji, odobren od strane Evropske komisije. [1] Po strukturi je ketolakton sa šest ugljenikovih atoma.

Kod infekcijskih oboljenja, vitamin C pospešuje imunološki odgovor organizma. [2,3]. Kao kofaktor učestvuje u najmanje šest enzimskih reakcija, među kojima je nekoliko reakcija sinteze kolagena, čija se disfunkcionalnost manifestuje simptomima karakterističnim za skorbut. Askorbat (anjon askorbinske kiseline) je neophodan u nizu esencijalnih metaboličkih reakcija kod svih životinja i biljaka. U organizmu se reverzibilno oksidira do dehidroaskorbinske kiseline, koja posjeduje potpunu vitaminsku aktivnost (slika 2). [4]



Slika 2. Transformacije askorbinske kiseline u dehidroaskorbinsku kiselinu [4]

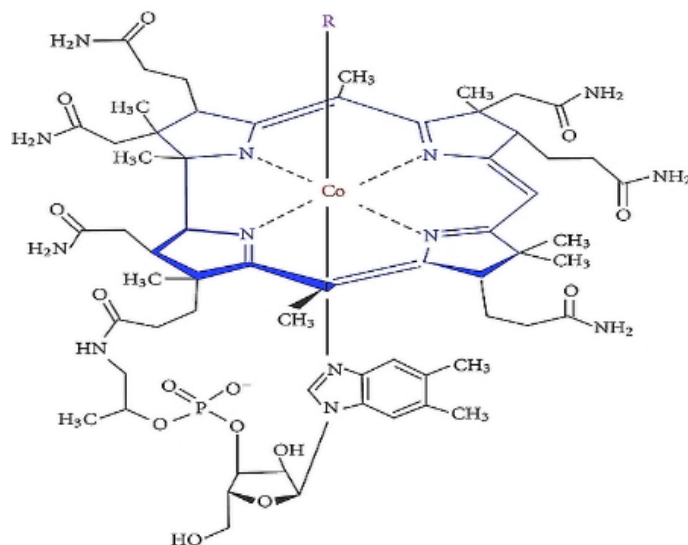
Figure 2. Transformation of ascorbic acid in dehydroascorbic acid

Askorbinska kiselina je izuzetno značajna kod sprečavanja i liječenja malignih oboljenja. Naime, istraživanja su pokazala da unos nekoliko grama vitamina C dnevno značajno produžava životni vijek osoba u krajnjim stadijima maligne bolesti ali i uspješno oporavlja bolesnike nakon hemoterapije.[5, 6]

Kobalt i mangan kao mikroelementi su od izuzetnog značaja za biološke sisteme. Unos, transport, akumulacija i kontrola puteva mangana važni su za sve organizme. Mangan ima važnu ulogu u metabolizmu lipida, bjelančevina i ugljikohidrata. Manganski ioni (njih četiri) ulaze u sastav

enzimskog sistema poznatog kao fotosistem II (PSII) koji obavlja fotosintetsku oksidaciju vode. [7, 8] S druge strane, kobalt je izuzetno važan budući da ulazi u sastav kobalamina.

Vitamin B12 predstavlja kristalnu strukturu ove molekule koja predstavlja tetrapiroлни kofaktor u kome se u oktaedarskom okruženju nalazi kobalt koordiniran sa četiri atoma azota korinskog prstena. Petim koordinacionim mjestom veže se za 5,6-dimetilbenzimidazolski nukleotid koji je kovalentno vezan na korinski prsten. [8] Na šesto koordinaciono mjesto može se vezati metil grupa ili cijanidni anion što uslovljava nastanak metilkobalamina ili vitamina B12. [9]



Slika 3. Struktura kobalamina ( $R = \text{CN}, \text{OH}^-, \text{CH}_3$ )

Figure 3. Structure of cobalamin ( $R = \text{CN}, \text{OH}^-, \text{CH}_3$ )

## MATERIJAL I METODE RADA

Rastvori metala i liganda pripremani su rastvaranjem istih u smjesi etanola i destilovane vode (50:50 v/v). Metal i ligand su miješani u molarnom odnosu 1:2 (n/n). Koncentracije radnih rastvora soli metala i liganada, kao i pH vrijednosti na kojoj su ispitivane interakcije M-L prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Sastav sistema M-L za dobijanje produkata za FTIR spektroskopiju  
Table 1. Composition of the M-L system for obtaining products to FTIR spectroscopy

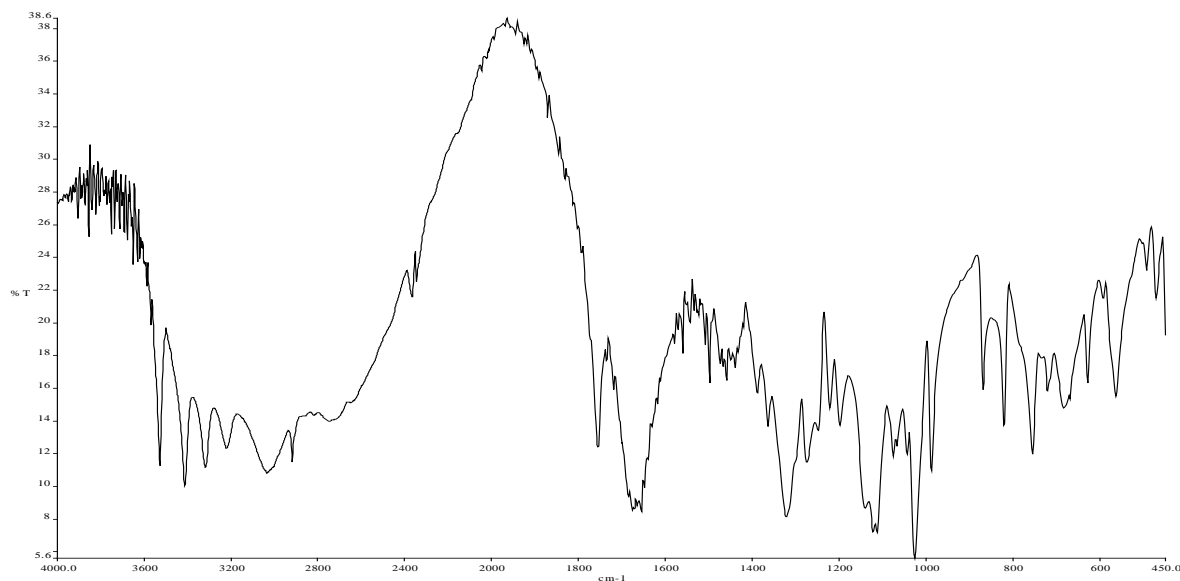
Metal	pH	c-Ksp [mol/L]	c(M) [mol/L]	c(L) [mol/L]
Co	7.30	< 0.033	0.02	0.04
Mn	7.30	< 5.26	0.02	0.04

Rastvori metala (15 mL) i liganda (15 mL) pomiješani su u čaši i miješani pomoću magnetne mješalice bez zagrijavanja, uz podešavanje odgovarajuće pH vrijednosti sistema. Podešavanje pH vrijednosti vršeno je na aparatu *Mettler Toledo* MP 220. Pripremljeni rastvori su nakon podešavanja pH vrijednosti miješani još 30 minuta i nakon toga ostavljeni u zatamnjenom prostoru tri dana, na sobnoj temperaturi, kako bi se izdvojili čvrsti produkti interakcije M-L. Nakon toga, sistemi u kojima je došlo do izdvajanja taloga odvajani su od matičnog rastvora filtriranjem na filter papiru (plava traka), a potom sušeni u sušnici u temperaturnom rasponu od 40-50 °C. Za snimanje FTIR spektara izdvojenih čvrstih produkata interakcije metal-ligand primjenjena je metoda presovanja ispitivanog uzorka zajedno sa KBr u pločicu (KBr-pastila). Za formiranje KBr pastile uzeto je 1.5 mg uzorka i 150 mg KBr, nakon čega je smjesa homogenizirana i dalje presovana hidrauličnom

presom u specijalnom kalupu. Na ovaj način dobijena je tanka okrugla pastila. FTIR spektri ispitivanih čvrstih uzoraka snimani su na aparatu FTIR Spectrum BX, proizvođača Perkin Elmer, u oblasti talasnih dužina od  $450\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , pri rezoluciji  $2\text{ cm}^{-1}$  i sobnoj temperaturi ( $T \sim 25^\circ\text{C}$ ) u laboratoriji Farmaceutskog fakulteta Univerziteta u Tuzli.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Snimljeni spektar čiste askorbinske kiseline je prikazan na slici 4. Karakteriše ga veliki broj apsorpcionih traka srednjeg i jakog intenziteta koje se poklapaju sa literaturnim podacima.[10]



Slika 4. FTIR spektar askorbinske kiseline

Figure 4. FTIR spectrum of ascorbic acid

Interpretacija datog spektra sa jasno naznačenim apsorpcionim maksimumima za datu funkcionalnu grupu prikazana je u tabeli 2.

Tabela 2. FTIR spektralni podaci za askorbinsku kiselinu

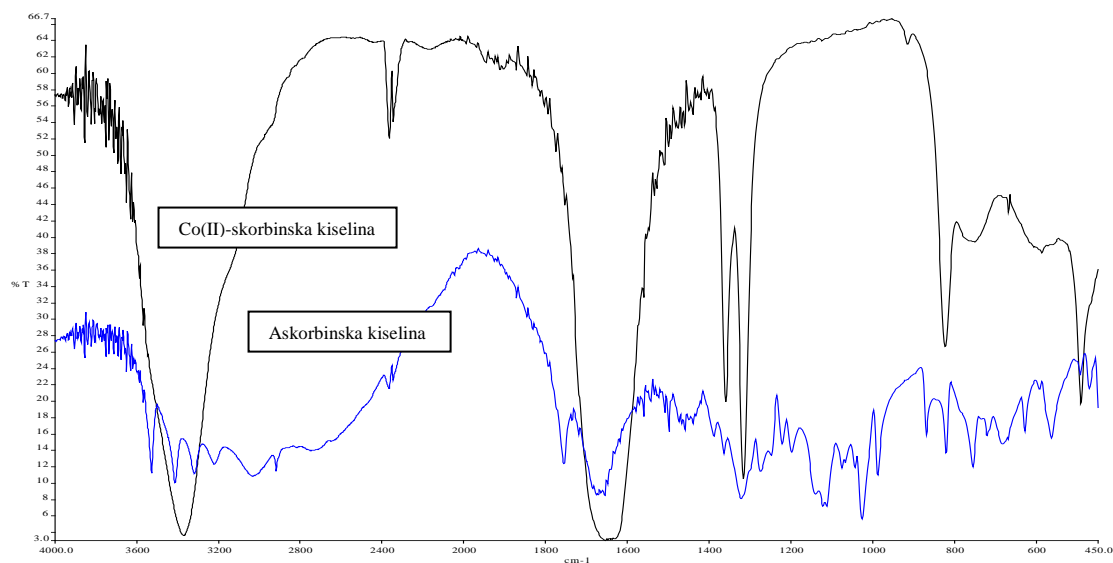
Table 2. FTIR Spectral Data for ascorbic acid

Funkcionalna grupa Functional group	Položaj apsorpcije [ $\text{cm}^{-1}$ ] Position of absorption [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Intenzitet apsorpcije Intensity of the absorption
O-H	3527.37 3411.96 3317.81	vrpce jačeg intenziteta
=C-H	3033.97	široka vrpca jačeg intenziteta
C-H	2917.13	vrsta slabijeg intenziteta
C=O	1752.73	vrpca jačeg intenziteta
C=C	1654.62	vrpca slabog intenziteta

Pored navedenih apsorpcionih maksimuma u tabeli 2. za koje se može pouzdano tvrditi da potiču od vibracija datih funkcionalnih grupa, postoji i veliki broj vibracija ispod  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Takve vibracije su karakteristične za veliki broj apsorpcionih traka karakterističnih deformacijskih vibracija.

### FTIR spektar model sistema Co(II)-askorbinska kiselina

Spektar čiste askorbinske kiseline i produkta interakcije Co(II)-askorbinska kiselina prikazan je na slici 5.



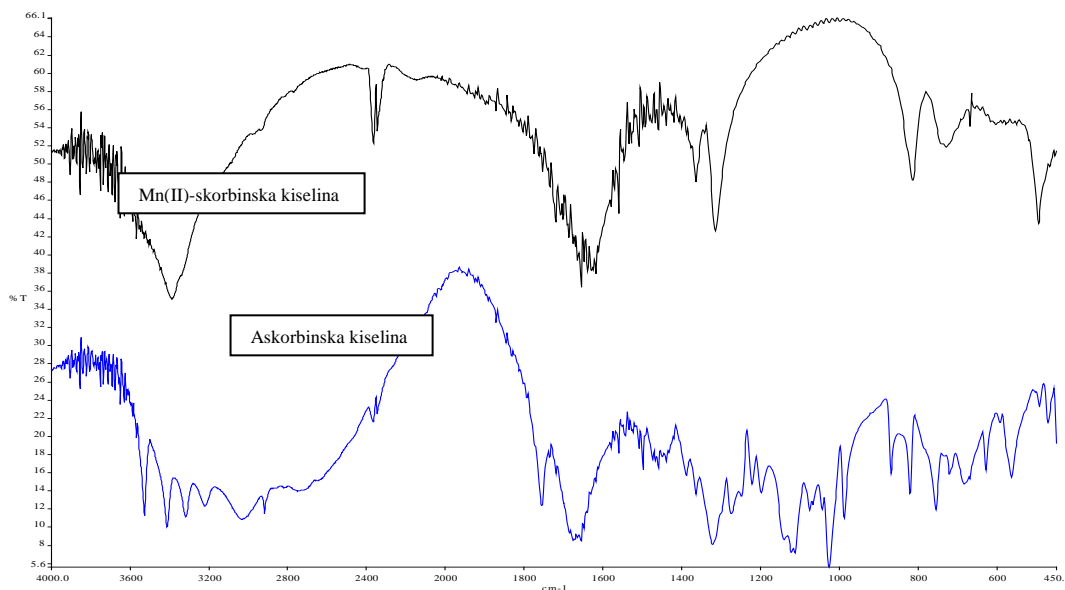
Slika 5. FTIR spektar čiste askorbinske kiseline i produkta interakcije Co(II)-askorbinska kiselina  
Figure 5. FTIR spectrum of pure ascorbic acid and product of interaction Co(II) -ascorbic acid

Pri poređenju FTIR spektara čiste askorbinske kiseline i model sistema Co(II)-askorbinska kiselina uočljivo je niz razlika u njihovom izgledu. Za razliku od spektra čiste askorbinske kiseline koji karakteriše veliki broj pikova, naročito u oblasti od  $\sim 1800$ - $500\text{ cm}^{-1}$ , spektar model sistema se značajno razlikuje jer sadrži nekoliko veoma intenzivnih pikova što jasno ukazuje na promjenu strukturnih karakteristika askorbinske kiseline pri interakciji sa Co(II) ionom. Na spektru čiste askorbinske kiseline, u području od  $3600$ - $3200\text{ cm}^{-1}$  javljaju se srednje intenzivni i lako uočljivi pikovi koji po literaturnim podacima odgovaraju slobodnim hidroksilnim grupama.

Kod model sistema Co(II)-askorbinska kiselina u tom području javlja se samo jedan, izrazito intenzivan pik na  $3370\text{ cm}^{-1}$  što vjerovatno ukazuje da se interakcija između Co(II) iona i liganda uspostavlja preko nekih O-donor atoma hidroksilnih grupa. Pik na  $1752\text{ cm}^{-1}$  u slučaju spektra askorbinske kiseline po literaturnim podacima odgovara keto grupi prisutnoj na furanskom prstenu. Taj pik na spektru model sistema nije vidljiv što ponovo ukazuje da bi se preko keto grupe, delokalizacijom elektrona dvostruke veze na atom kisika, mogla ostvariti interakcija ovog liganda sa Co(II) ionom. Vrpca jakog intenziteta na  $1654\text{ cm}^{-1}$  spektra askorbinske kiseline odgovarala bi istezanju C=C veze unutar furanskog prstena. Na spektru datog model sistema, u tom području uočljiva je jako intenzivna traka, blago pomjerena ka manjim talasnim brojevima.

### FTIR spektar model sistema Mn(II)-askorbinska kiselina

Spektar čiste askorbinske kiseline i produkta interakcije Mn(II)-askorbinska kiselina prikazan je na slici 6.



Slika 6. FTIR spektar čiste askorbinske kiseline i produkta interakcije Mn(II)-askorbinska kiselina  
 Figure 5. FTIR spectrum of pure ascorbic acid and product of interaction Mn(II) -ascorbic acid

FTIR spektar model sistema Mn(II)-askorbinska kiselina značajno se razlikuje od spektra čiste askorbinske kiseline. Po izgledu i položaju može se uočiti da su pikovi za ovaj model sistem izuzetno slični sa onim koje sadrži model sistem Co(II)-askorbinska kiselina, što se najbolje uočava u oblasti talasnih brojeva od  $1200\text{--}800\text{ cm}^{-1}$  i pik na  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Naime, pik na  $3400\text{ cm}^{-1}$  javlja se i kod ovog model sistema što ukazuje da je došlo do interakcije Mn(II) iona sa nekim od kisikovih atoma hidroksilnih grupa. Razlika koja se uočava kod model sistema Mn(II)-askorbinska kiselina u odnosu na prvi model sistem sa kobaltom jeste nejasno definisan pik na oko  $1654\text{ cm}^{-1}$  što po literaturnim podacima odgovara  $\text{C}=\text{C}$  istezanju. Apsorpcijske vrpce oko  $1620$  i  $1560\text{ cm}^{-1}$  pripisuju se vibracijama istezanja  $\text{C}=\text{O}$  odnosno  $\text{C}=\text{C}$ .

## ZAKLJUČAK

Prilikom tumačenja rezultata dobijenih snimanjem čvrstih produkata interakcije Co(II) i Mn(II) iona sa askorbinskom kiselinom primjenom FTIR spektroskopije načinjen je poseban osvrt na one oblasti talasnih dužina spektra u kojima se očituju apsorpcione trake koje nastaju usljed vibracija O-H i  $\text{C}=\text{O}$  veza. Rezultati su pokazali da se interakcija ostvaruje prvenstveno preko O-donor atoma hidroksilnih grupa i karbonilne grupe. Budući da se pri tom najčešće ostvaruje veza metalnog iona s bazičnim atomom iz molekule donora u spektru se opažaju značajni pomaci apsorpcijskih maksimuma uzrokovanih vibracijama istezanja veze M-O.

Razdvajanje apsorpcionih traka pika na oko  $1750\text{ cm}^{-1}$  koji je karakterističan za karbonilnu grupu ( $\text{C}=\text{O}$ ) ukazuje da je došlo do interakcije kisikovog atoma date grupe sa M(II) ionom, vjerovatno delokalizacijom elektrona  $\pi$  veze, koji je osigurao negativan naboj na kisiku i uslovio datu interakciju. Na oko  $3400\text{ cm}^{-1}$  u IR spektrima askorbinske kiseline, nalazi se široka, kompleksna traka, koja je rezultat valentnih vibracija OH grupa koje učestvuju u formiranju različitih po jačini vodonikovih veza, kao i valentnih vibracija OH grupa molekula konstitucione vode. Manje intenzivne trake u oblasti  $2980\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  potiču od valentnih vibracija metinskih (CH) i metilenskih ( $\text{CH}_2$ ) grupa. Ta široka apsorpciona traka karakteristična za O-H funkcionalnu grupu je u slučaju model sistema M-L razdvojena na više traka sličnog intenziteta što ukazuje na interakcije M(II) iona sa kisikovim atomima hidroksilnih grupa, a da je struktura određenog broja hidroksilnih grupa u molekuli askorbinske kiseline ostala očuvana. Trake opažene u području između  $700\text{--}590$

$\text{cm}^{-1}$  osjetljive su na promjenu metalnog atoma u kompleksu. Utvrđeno je da apsorpcijski maksimumi oko  $700\text{ cm}^{-1}$  i u području od  $500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  potječu od sprege vibracija istezanja M-O i u slučaju oba kompleksa u približnog intenziteta.

## LITERATURA

- [1] Cvetković B. i dr. Poređenje tehnika i metoda određivanja L-askorbinske kiseline u voću. Hem. Ind. 66 (4) 553–558 (2012)
- [2] Bendich, A.. Food Technology, 41: 112-14 (1987)
- [3] Levy, R. i dr., Journal of Infectious Disease, 173: 1502-05 (1996)
- [4] Jovanović A. Vitamin C - istorijski, biološki i nastavni aspect (Master rad). Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Nišu, 2014.
- [5] Cameron. E. i dr., Cancer Research, 39: 663-81 (1979)
- [6] Cameron. E. i A. Campbell. Chemical-Biological Interactions, 9: 285-315 (1974)
- [7] Porcheron G. Garénaux A. Proulx J. Sabri M. i Dozois C.M. Iron, copper, zinc, and manganese transport and regulation in pathogenic Enterobacteria: correlations between strains, site of infection and the relative importance of the different metal transport systems for virulence. Frontiers in Cellular and Infection Microbiology, 5; 3:90 (2013)
- [8] Grgurić-Šipka S. Hemija bioelemenata. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu, 2014.
- [9] Horozić E. Ispitivanje interakcija nekih M(II) iona biometala sa odabranim ligandima prirodnog i sintetskog porijekla. Diplomski rad, Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Tuzli, 2016.
- [10] Bacalum E. Aboul-Enein Y. H. FT-IR Spectrophotometric Analysis of Ascorbic Acid and Biotin and their Pharmaceutical Formulations. Analytical Letters, 42: 1321–1327 (2009)

## INVESTIGATIONS OF Co(II) AND Mn(II) INTERACTIONS WITH ASCORBIC ACID USING FTIR SPECTROSCOPY

Cipurković Amira<sup>1</sup>, Crnkić Aida<sup>1</sup> Marić Snježana<sup>1</sup> Šestan Indira<sup>2</sup> \*Horozić Emir<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Natural Science and Mathematics, University of Tuzla, Univerzitetska br. 4, 75 000 Tuzla, B&H  
emir.horozic@hotmail.com

<sup>2</sup>Faculty of Technology, University of Tuzla, Univerzitetska br. 8, 75 000 Tuzla, B&H

Cobalt and manganese are of great importance for human body as essential micro-elements because many enzymes with different functions contain Co (II) and Mn (II) ions. Ascorbic acid is also extremely important compound for biological systems, since it increases the immune response in a wide range of infections and allergies.

The aim of this study is determination of potential interaction of Co (II) and Mn (II) ions with ascorbic acid in approximately physiological conditions by FTIR spectroscopy, because ascorbic acid can react with these ions in human body. The isolated solid products of M-L interactions were, after grinding and mixing, used for preparation of solid KBr pellets and recorded at FTIR spectrometer.

The obtained results show that the spectrum of pure ascorbic acid is significantly different from the spectra of the model systems of Co(II)-ascorbic acid and Mn(II)-ascorbic acid, preferably in the region of wave numbers 3600-3200 cm<sup>-1</sup>, which is characteristic for the vibration of OH group/s and at 1752 cm<sup>-1</sup>, characteristic for C = O group.

It can be concluded that changes in the structure of ascorbic acid in the interaction with the Co (II) and Mn(II) ions, and that the interaction is established primarily through oxygen donor atoms of hydroxyl group and carbonyl group.

Keywords: cobalt, manganese, FTIR spectra, O-donor atom



## **CHEMICAL ENGINEERING**

## ANALITIČKA GREŠKA KOD IZBORA REFERENTNOG STANJA U TERMODINAMICI IDEALNOG GASA

**Stručni rad**

Mitar Perušić<sup>1\*</sup>, Branko Pejović<sup>1</sup>, Stefan Pavlović<sup>1</sup>, Dragana Kešelj<sup>1</sup>, Radislav Filipović<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, 75400 Zvornik, mperusic@teol.net

<sup>2</sup>Fabrika "Alumina" d.o.o. Zvornik, 75400 Zvornik, radislav.filipovic@birac.ba

U radu je, polazeći od činjenice da se unutrašnja energija, entalpija i entropija kao najvažnije termodinamičke veličine stanja, ne mogu odrediti u apsolutnom iznosu bez izbora referentnog stanja, pokazano da je pri ovom određivanju potrebno pristupiti veoma obazrivo. Razlog za ovo je mogućnost grešaka koje nisu dopustive. Pri ovome usvojeni početak merenja može u opštem slučaju biti različit. Neophodno je takođe obratiti pažnju na definisanost određene veličine stanja za usvojenu referentnu vrednost. Za slučaj da se vrši istovremeno određivanje više veličina stanja, treba voditi računa o početku merenja svake od ovih veličina, s obzirom da ovaj početak može biti različit. Na ovaj način izračunata veličina stanja zavisi od toga koje referentno stanje je usvojeno. Na kraju rada, koristeći praktičan računski primeru, za slučaj unutrašnje energije i entalpije, kao karakterističnih veličina stanja, ukazano je na mogućnost greške, koja se može javiti ukoliko se ne izvrši detaljna analiza izbora referentnog, odnosno „nultog“ stanja.

Ključne reči: entalpija, entropija, idealan gas.

### UVODNA RAZAMATRANJA

Mnoge veličine stanja u termodinamici, na primer unutrašnja energija, entalpija i entropija, kao najvažnije, ne mogu se odrediti u smislu brojne vrednosti. Ovaj problem se rešava izborom (definisanjem) određenog osnovnog odnosno referentnog stanja od koga počinje računanje: na primer neka veličina stanja ima nultu vrednost pri određenim vrednostima pritiska i temperature. Za neka izučavanu radnu materiju bitno je da se veličina stanja uvek meri od utvrđenog referentnog stanja. To što će na primer pri temperaturi  $t < t_{ref}$ , veličina stanja imati negativne vrednosti očigledno ima samo relativno značenje, [1-3].

Kada se u termodinamici izračunavaju međudejstva sistema i okoline, podatak o apsolutnoj vrednosti veličine stanja nije neophodan, iako je ponekad potreban. Predmet i interesovanje termodinamike je promena veličina stanja:  $\Delta U = U_2 - U_1$ ,  $\Delta H = H_2 - H_1$  i  $\Delta S = S_2 - S_1$ , kao što će se videti kasnije ne zavise od izbora napred pomenutog stanja, [3-5].

### ANALIZA KARAKTERISTIČNIH VELIČINA STANJA

Kao što je rečeno u termodinamici, kao najvažnije veličine su: unutrašnja energija, entalpija i entropija, koje će u nastavku biti analizirane sa aspekta usvojenog referentnog stanja.

Specifična unutrašnja energija, kao veličina stanja ima potpuni (totalni) diferencijal. Kada se za zatvoreni sistem sa dva stepena slobode, izrazi kao funkcija temperature i specifične zapremine,  $u = u(T, v)$ , na osnovu pravila diferenciranja funkcija koje zavise od dve promenljive biće, [1-2]:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (1)$$

Za izohorsku promenu ( $v = \text{const.}$ ) drugi sabirak biće jednak nuli, pa (1) prelazi u:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v dT \quad (2)$$

S obzirom da je  $c_v = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v$ , sledi da je za idealan gas:

$$\begin{aligned} du &= c_v \cdot dT \\ dU &= m \cdot c_v \cdot dT \end{aligned} \quad (3)$$

Unutrašnja energija je veličina stanja i prema (3) moguće je izračunati samo promenu unutrašnje energije ili njenu relativnu vrednost u odnosu na neku konvencionalno usvojenu,

$$\int_{u_0}^u du = \int_{t_0}^t c_v \cdot dT \quad (4)$$

odnosno

$$u - u_0 = c_v \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0) \quad (5)$$

Ovde je zbog veće tačnosti gas posmatran kao poluidealni uvodeći srednji specifični toplotni kapacitet pri  $v = \text{const.}$ , za interval temperatura  $t_0 \div t$ , [4-6].

Za usvojeni početak merenja  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ ,  $u_0 = 0$ , biće:

$$u = c_v \Big|_0^t \cdot t \quad (6)$$

U prethodnim relacijama uzeto je da je  $dT = dt$ . Kako je entalpija takođe veličina stanja kao i unutrašnja energija, ne može se izračunati ni njena apsolutna vrednost, iako postoji veza između njih:

$$h = u + p \cdot v \quad (7)$$

Očigledno i ovde je moguće izračunavanje njene relativne vrednosti. Diferenciranjem izraza za entalpiju (7) biće:

$$dh = du + d(pv) \quad (8)$$

Kako je za idealan gas

$$p \cdot v = R \cdot T \rightarrow d(pv) = R \cdot dT \quad (9)$$

biće

$$dh = c_v dT + R dT = (c_v + R) \cdot dT \quad (10)$$

$$dh = c_p \cdot dT \quad (11)$$

$$dH = m \cdot c_p \cdot dT$$

Iz (11) nakon integracije sledi da je:

$$h - h_0 = c_p \Big|_{t_0}^t \cdot (t - t_0) \quad (12)$$

gde je uzet u obzir srednji specifični toplotni kapacitet pri  $p=\text{const}$ . Za interval temperatura  $t_0 \div t$ , pri čemu je  $dT=dt$ .

Za usvojeni početak merenja,  $t_0=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $h_0=0$ , iz (12) sledi:

$$h = c_p \Big|_0^t \cdot t \quad (13)$$

Napomene radi, u termodinamičkim tablicama uglavnom nalaze vrednosti za srednje specifične toplotne kapacitete  $c_p \Big|_0^t$ , odnosno  $c_v \Big|_0^t$ , [6-9].

Za slučaj entropije, takođe postoji mogućnost da se neko određeno stanje odabere kao referentno (tj. kao uslovno „nulto“) i da od njega započinje njeno računanje. Na ovaj način se u stvari dolazi do brojčanih podataka za sve veličine stanja.

Na primjer, za izohorsku i izobarsku promenu idealnog gasa, prema navedenom, entropija se može izračunati kao: [10-13].

$$\begin{aligned} s - s_0 &= c_v \cdot \ln \frac{T}{T_0} \\ s - s_0 &= c_p \cdot \ln \frac{T}{T_0} \end{aligned} \quad (14)$$

Slično se može napisati i za politropsku promenu stanja, [14-17]. Ovde, očigledno, polazna referentna tačka ne može biti  $T_0=0\text{ K}$ , jer su izrazi (14) tada nedefinisani. Ovde bi bilo pogodno usvojiti na primer polaznu temperaturu  $t_0=0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Kod računanja apsolutne vrednosti entropije za izotermnu promenu stanja, referentna vrednost se usvaja za pritisak odnosno specifičnu zapreminu, [5], [18-21].

## DIJAGRAMSKI PRIKAZ KARAKTERISTIČNIH VELIČINA STANJA

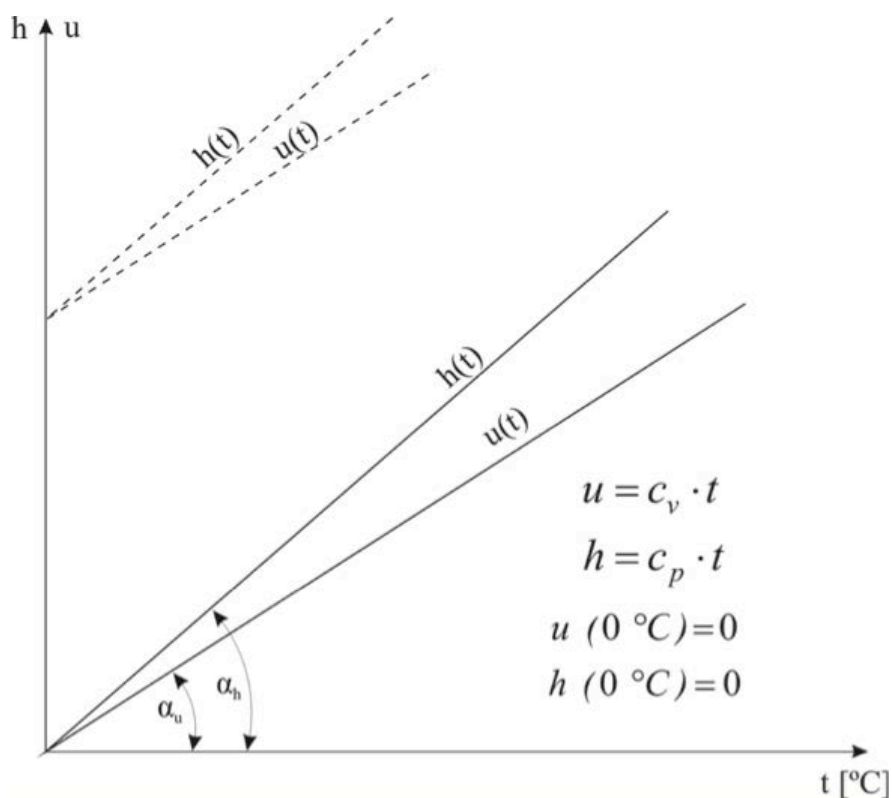
Za slučaj idealnog gasa u nastavku biće dat grafički prikaz analitičkih zavisnosti za karakteristične veličine stanja, polazeći od relacija (11) i (3).

Ako su specifični toplotni kapaciteti nepromenljivi sa temperaturom, linije grafika će biti prave sa koeficijentima pravca.

$$\frac{dh}{dT} = c_p \quad \frac{du}{dT} = c_v \quad (15)$$

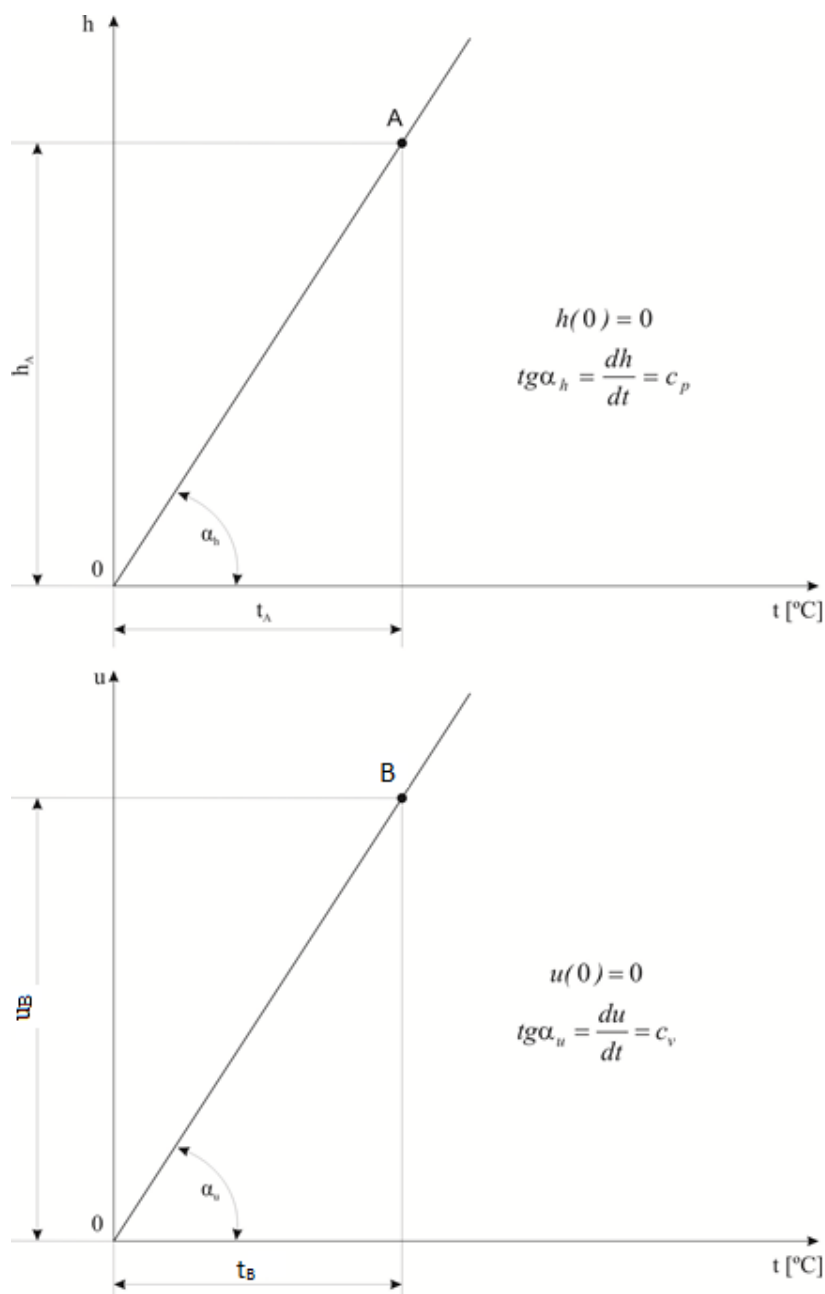
Ovo sledi iz definicije prvog izvoda funkcije.

Odsečak na  $h$ , odnosno  $u$ -osi je proizvoljan i zavisi od dogovora za početak merenja (isprekidane linije na sl. 1). Na sl. 1, prikazan je punom linijom slučaj  $h(0\text{ }^{\circ}\text{C})=0$  i  $u(0\text{ }^{\circ}\text{C})=0$ .



Slika 1. Zavisnost entalpije i unutrašnje energije od temperature za početne uslove  $u(0)=0$ ,  $h(0)=0$

Treba zapaziti da su zavisnosti prikazane isprekidanim linijama međusobno paralelne sa odgovarajućim zavisnostima koje polaze iz koordinatnog početka. Na slici 2 prikazano je grafičko određivanje entalpije i unutrašnje energije zavisno od temperature za idealan gas pri usvojenim početnim uslovima,  $h (0 \text{ } ^\circ\text{C})=0$  i  $u (0 \text{ } ^\circ\text{C})=0$ .



Slika 2. Grafičko predstavljanje entalpije i unutrašnje energije za proizvoljnu temperaturu  $t_A$ , odnosno  $t_B$  pri  $u(0)=0$ ,  $h(0)=0$

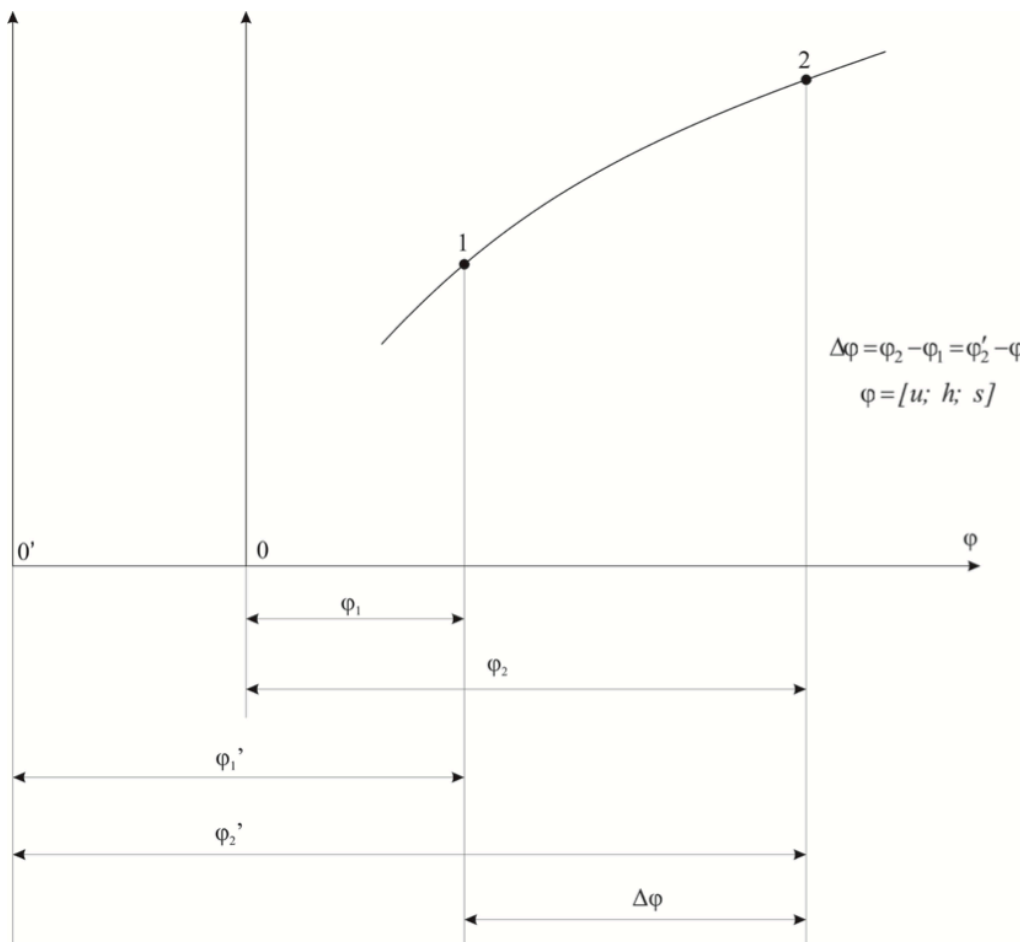
Prema slici 3 za različite usvojene početke merenja  $0$  i  $0'$ , promene veličine stanja (na primjer  $\Delta u$ ,  $\Delta h$  i  $\Delta s$ ), ne zavisi od toga u kom sistemu se određuju:

$$\Delta u = u_2 - u_1 = u'_2 - u'_1$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = h'_2 - h'_1$$

$$\Delta s = s_2 - s_1 = s'_2 - s'_1$$

(16)



Slika 3. Promena veličine stanja za različite početke merenja 0 i 0' (principijelni prikaz)

Napomena je da izrazi (16) imaju poseban značaj u termodinamičkoj praksi, [22-24].

### RAČUNSKI PRIMER

Prethodno izloženo, ilustrovaće se na jednom karakterističnom računskom primeru.

Neka se u sudu zapremine  $300 \text{ dm}^3$ , nalazi azot ( $\text{N}_2$ ) na temperaturi  $500^\circ\text{C}$  i pod pritiskom  $3 \text{ bar}$ . Potrebno je odrediti unutrašnju energiju i entalpiju azota, ako se uzme da su njihove vrednosti 0, na  $0^\circ\text{C}$ , tj.  $u_0=0$  i  $h_0=0$  za  $t=0^\circ\text{C}$

Rešavanje zadatka izvodi se sledećim redosledom:

#### a) Izračunavanje unutrašnje energije

Prema (6) specifična unutrašnja energija biće

$$u = c_v \Big|_0^t = 0,769 \cdot 500 = 384,5 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

gde je  $u = c_v \Big|_0^t = c_v \Big|_0^{500} = 0,769 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , prema [5,9,19].

Ukupna unutrašnja energija biće:

$$U = m \cdot u = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \cdot u = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 0,3}{297 \cdot 773} \cdot 384,5 \cdot 10^3 = 150,75 \text{ kJ}$$

Pri ovome za poluidealan gas važi da je, [9,19]:

$$c_p \Big|_0^t - c_v \Big|_0^t = R \quad (17)$$

U gornjoj relaciji masa azota je izračunata primjenom jednačine stanja idealnog gasa.

*b) Izračunavanje entalpije*

Prema (13), entalpija će biti:

$$h = c_p \Big|_0^t = 1,066 \cdot 500 = 533 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$$

gde je  $c_p \Big|_0^t = c_p \Big|_0^{500} = 1,066 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , prema [9, 12, 19].

Ukupna entalpija biće:

$$H = m \cdot h = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} \cdot h = \frac{3 \cdot 10^5 \cdot 0,3}{297 \cdot 773} \cdot 533 \cdot 10^3 = 208,95 \text{ kJ} \quad (18)$$

*c) Izračunavanje entalpije na osnovu analitičke definicije*

Sada se može izračunati ukupnu entalpiju i iz osnovne analitičke definicije (7), pošto smo prethodno izračunali unutrašnju energiju, a ostale podatke imao zadate zadatkom:

$$H = U + p \cdot V = 150,75 \cdot 10^3 + 3 \cdot 10^5 \cdot 0,3 = 240,75 \text{ kJ} \quad (19)$$

Očigledno je da se rezultat ne slaže sa (18).

Očigledno postoji značajna razlika u rezultatu, ali računaska greška nije u pitanju. U pitanju su početni uslovi, koji nisu usvojeni na adekvatan način.

*d) Analiza dobijenih rezultata*

U drugom postupku računanja entalpije prema (19) nigde nismo uzeli u obzir dogovor da je,  $h_0=0$  za  $t_0=0$  °C. Nije dovoljno dogovoriti se o početku merenja unutrašnje energije, pa da iz toga usledi bezuslovan dogovor za entalpiju. Za  $u_0=0$  pri  $t_0=0$  °C, nije  $p \cdot v=0$ , što uzrokuje greške. Ako bi usvojili sledeći dogovor:

$u_0=0$  za  $t_0=0$  °C bilo bi bezuslovno  $h_0=0$  za  $u_0=0$  °C.

Gore navedeno sledi iz jednačine stanja

$$p \cdot v = R \cdot T \rightarrow p \cdot v = 0 \text{ za } T=0 \text{ K}$$

Odnosno iz analitičke zavisnosti (7).

$$h_0 = u_0 + p_0 v_0 = u_0 + R T_0 = u_0$$

## ZAKLJUČAK

Mada se u termodinamici uglavnom operiše sa promenama veličina stanja, postoje situacije kada je neophodno i izračunavanje njihovih apsolutnih vrednosti. Pri ovome, kao što je prikazano uvek postoji mogućnost da se neko određeno, odnosno pogodno stanje odabere referentno tj. kao uslovno „nulto“ i od njega započinje računanje posmatrane veličine stanja. Kod primene analitičkih zavisnosti između različitih veličina stanja, kao što je pokazano, može doći do određene greške prilikom njihovog izračunavanja ako se ne obrati pažnja na referentno stanje svake veličine stanja pojedinačno.

Prethodna pojava bi mogla dovesti do greške kod termodinamičkih izraza, koji na primer, povezuju entalpiju i unutrašnju energiju u obliku  $f(h \pm u)=0$ , te ovde treba obratiti posebnu pažnju. Za slučaj određivanja promene neke veličine stanja, od tačke 1 do tačke 2, očigledno opisani problem u radu, nije prisutan, s obzirom da ta promena ne zavisi od izbora referentnog stanja. Obzirom da se u



termodinamičkim tablicama i priručnicima, ponekad se susrećemo sa brojnim podacima različitih veličina stanja za različite radne materije (najčešće gasove), treba obratiti pažnju za koje referentno, odnosno početno stanje važe date vrednosti, što pri izračunavanju treba naglasiti.

Prethodno izlaganje u radu, kao što je naglašeno, odnosi se na idealan odnosno, poluidealan gas, ali se principijelno isti postupak odnosi i na svaku realnu radnu materiju.

## LITERATURA

- [1] Mitrinović D.S., Matematika II-diferencijalni i integralni račun, Građevinska knjiga, Beograd, 1997.
- [2] Bronštejn I.N., Spravočnik po matematike dlja inženerov, GI, Moskva, 1982.
- [3] Abbott M.M. Van Ness H.C., Thermodynamics, Sehanm' outline Series, McGraw-Hill, Book Co., New York, 1986.
- [4] Baehr H.D., Termodinamik, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- [5] Kozić Đ., Vasiljević B., Termodinamika, Naučna knjiga, Beograd, 1993.
- [6] Black W.Z., Hartlay J.G., Thermodynamics, Harper and Row, New York, 1995.
- [7] Michael J.M., Fundamentals od Engineering Thermodynamics, Wiley, New York, 2004.
- [8] Szargut J., Termodinamika, PWN, Warszawa, 1995.
- [9] Kozić Đ., Vasiljević B., V. Bekavac V., Priručnik za termodinamiku, Mašinski fakultet, Beograd, 2007.
- [10] Kozić Đ., Termodinamika, inženjerski aspekti, Mašinski fakultet, Beograd, 2007.
- [11] Bošnjaković F., Nauka o toplini, Tehnička knjiga, Zagreb, 1982.
- [12] Büki G., Energetika, MK, Budapest, 1997.
- [13] Fenn J.B., Engines, Enegry and Entropy, W.H. Freeman and Comp., New York, 1982.
- [14] Karleker B.V., Thermodynamics for Engineers, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1993.
- [15] Mitrinović D.S., Matematika I i II , Građevinska knjiga, Beograd, 1987.
- [16] Allendoerter C.B., Principlls of mathematics, BCH, NewYork, 1985.
- [17] Smith J.M., Van Ness H.C., Interdnetion to chemical Engineering Thermodynamics, 3rd Edition, McGraw-Hill, New York, 1985.
- [18] Đorđević B., Valent V., Šerbanović S., Radojković N., Termodinamika i termotehnika, priručnik, Građevinska knjiga, Beograd, 1989.
- [19] Đorđević B., Valent V., Šerbanović S., Termodinamika i termotehnika, Građevinska knjiga, Beograd, 1997.
- [20] Perry S., Chemical Engineers Handbook, McGraw-Hill Book Com., New York, 1984.
- [21] VDI Wärmeatlas Berechenugsblätter für den Wärmeübergang, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 1984.

## **ANALYTICAL ERROR DURING SELECTION OF REFERENCE STATE IN THERMODYNAMIC OF IDEAL GAS**

Mitar Perušić<sup>1\*</sup>, Branko Pejović<sup>1</sup>, Stefan Pavlović<sup>1</sup>, Dragana Kešelj<sup>1</sup>, Radislav Filipović<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>University of East Sarajevo, Faculty of Technology, 75400 Zvornik, mperusic@teol.net

<sup>2</sup>Factory "Alumina" Ltd. Zvornik, 75400 Zvornik, radislav.filipovic@birac.ba

The paper is based on the fact that the internal energy, enthalpy and entropy as the most important thermodynamic state functions, can not be determined in absolute terms without reference state selections. It is demonstrated that to this determination must be approached very cautiously. The reason for this is the possibility of errors that are not permissible. The beginning conditions of the measurement can be adopted. It is also necessary to pay attention to the beginning of the measurement of the adopted reference value. For a case to be made simultaneous determination of multiple state functions, it should take into account of the beginning of the measurement of each of these functions, since this start may be different. In this way the calculated state function varies, depending on which reference state is adopted. At the end, in one convenient example, in the case of internal energy and enthalpy, as a characteristic state function, is pointed to the possibility of errors, which could occur if there is no detailed analysis of adopted reference or "zero" state.

Key words: enthalpy, entropy, ideal gas.

## CURRENT EFFICIENCY AND ENERGY CONSUMPTION DURING ELECTROCOAGULATION OF CYANIDE WASTEWATER

Scientific paper

Borislav N. Malinovic\*, Miomir G. Pavlovic<sup>1</sup>, Tijana Djuricic

University of Banja Luka, Faculty of Technology, 73 Stepe Stepanovica Street, 78000 Banja Luka, B&H;

<sup>1</sup>University of East Sarajevo, Faculty of Technology, Karakaj bb, 75400 Zvornik, Bosnia and Herzegovina;  
borislav.malinovic@unibl.rs

The research consisted in the application electrocoagulation process to remove cyanide from the simulated wastewater in a pilot plant, which is based on electrochemical flow reactor made of polyester in which has raised eight parallel electrodes. Results of electrochemical degradation of cyanide expressed through cyanide removal efficiency ( $Eu$ ), current efficiency ( $\eta$ ) and specific consumption of energy ( $W_{SP}$ ). At higher cyanide removal efficiency ( $Eu=47,43\%$ ), current efficiency is lower and amount  $25,96\%$  ( $j=10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(NaCl)}=2 \text{ g/L}$ ,  $t=30 \text{ min}$ ), or  $29,36\%$  ( $Eu=27,09\%$ ,  $j=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(NaCl)}=2 \text{ g/L}$ ,  $t=30 \text{ min}$ ), respectively. On the other hand, specific energy consumption increases with an increase in removal efficiency. For removal efficiency  $Eu=27,09\%$ , it requires  $W_{sp}=35,50 \text{ kWh/kg}_{CN}$  energy ( $j=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(NaCl)}=2 \text{ g/L}$ ). Also, specific energy consumption is higher at higher current density ( $j=10 \text{ mA/cm}^2$ ) and at the same concentration of supporting electrolyte  $\gamma_{(NaCl)}=2 \text{ g/L}$  was achieved  $Eu=47,43\%$  with a specific energy consumption  $W_{sp}=110,52 \text{ kWh/kg}$ . Electrochemical removal of cyanide can be successfully performed using electrochemical coagulation processes, and further research may focus on increasing the current efficiency and reducing energy consumption, which would further enhance this treatment.

Key words: electrochemical treatment, electrochemical flow reactor, cyanide.

### INTRODUCTION

Due to the use of cyanides in numerous industries, methods and processes of cyanide degradation are of great importance. The largest amounts of cyanide are found in industrial effluents such as metal, mining, electronics, automotive and pharmaceutical [1]. The total quantity of cyanide wastewater that is discharged during the year is estimated at more than 14 milion kg/year [2]. Since cyanide is very reactive, it readily binds metals such strong ligand and form complexes of different stability and toxicity [1].

Increasingly stringent environmental standards and requirement of a minimum concentration of cyanide and other toxic substances that can be discharged, many treatments can not meet these requirements. For this reason, the regulations on maximum permitted concentrations for discharge into water recipients, in addition to economic feasibility, represent one of the most important factors when choosing a treatment.

In Republic of Srpska cyanides levels are monitored in wastewater under the relevant regulations, depending on whether it is a discharge of wastewater into surface waters [3] or sanitary sewer system [4]. The limit values according to these regulations are  $0,1 \text{ g/m}^3$  for wastewater discharged into surface water, and  $1 \text{ g/m}^3$  for wastewater discharged into the sanitary sewer system.

There are several possible methods for treating wastewater containing cyanides. The most commonly used treatment is alkaline chlorination, and lately degradation with hydrogen peroxide,

ozone, SO<sub>2</sub>/air (INCO process), photocatalytic oxidation, cyanide biodegradation, reverse osmosis and electrochemical treatment [1]. Electrochemical technology of wastewater treatment use electricity through appropriate electrodes in the electrochemical reactor and presents an alternative to traditional chemical oxidation. For removing free cyanide was successfully used several different electrode materials (Pt, Ti/Pt, PbO<sub>2</sub>, Fe, Al, stainless steel) [5]. Some of these materials manifest tendency to electrolytic oxidation of cyanide. The specific problems occur when handling cyanide complexes such as iron, copper or zinc, due to the high chemical stability of these complexes.

Electrocoagulation is more present wastewater treatment in which there is a charge neutralization of pollutants under the influence of an external source of electricity. Electrochemical technology also offer an alternative the use of metal salts, polymers and polyelectrolytes in the destruction of stable suspensions and emulsions [6]. The basic parameters of electrochemical treatment are: electrode material, electrochemical reactor design, current density, pH value of wastewater, electrolyte conductivity, temperature [7,8].

Compared to conventional chemical coagulation, electrocoagulation basic advantages are a smaller amount needed coagulate ions, the greater pollutants removal efficiency, there is no use of chemicals thus reducing the possibility of secondary pollution and reduces the quantity of sludge, less reaction time and consequently less, simple and easy handling equipment. In addition, the hydrogen generated at the cathode, causing stirring the suspension in a reactor which promotes flocculation, and hence the overall efficiency of the process [5].

Literature concerning cyanide removal by electrocoagulation process is rare and limited to the work undertaken by Moussavi *et al.*, Koby *et al.*, Hassani *et al.*, Senturk and Malinovic *et al.* [5, 9-12].

Of these studies, only Moussavi *et al.* in addition to batch, carry out research on flow electrochemical reactor. In flow electrochemical reactor with different hydraulic retention times (HRT) increase cyanide removal efficiency of 57% (HRT=15 min) to complete efficiency (HRT=140 min) [5]. Koby *et al.* have conducted research in the purification of rinse galvanic wastewater containing cadmium cyanide and nickel cyanide at a batch electrochemical reactor with iron electrodes. Removal efficiency and operational costs at optimal conditions (30 A/m<sup>2</sup>, 30 min and pH=8-10 for cadmium; 60 A/m<sup>2</sup>, 80 min and pH=8-10 for nickel) amounted to 99,4% and 1,05 €/m<sup>3</sup> for cadmium and 99,1% and 2,45 €/m<sup>3</sup> for nickel and >99,7% for cyanides, respectively [9]. The effect of voltage, initial concentration of cyanide and reaction time in reactor with iron electrodes are presented in the work Hassani *et al.* wherein was achieve a cyanide removal efficiency of 97% [10]. Senturk studied the influence of the electrode material, current density, reaction time, initial pH and electrode arrangement, and occurs optimal parameters, 20 A/m<sup>2</sup>, 60 min. Applied current density was in the range of 2,5 – 40 A/m<sup>2</sup>, and specific energy consumption was 0,09 – 7,327 kWh/m<sup>3</sup> [11]. In the study of Malinovic *et al.* researched the influence of current density, supporting electrolyte and reaction times to cyanide removal ( $\gamma_{\text{CN}^-}$ =200 mg/L) at a hydraulic retention time, HRT=2,67 min. In the presence of 1 g/L NaCl for 60 minutes of treatment, the removal efficiency was achieved,  $E_u$ =98,30 % [12].

The aim of this paper is to research the specific energy consumption and current efficiency during removing of cyanides from simulated wastewater by electrocoagulation process with iron electrodes.

Cost analysis electrochemical treatment of wastewater shows that the main costs are the investment costs and the costs of energy for electrolysis. To these costs were lower as compared to the designed capacity, it is necessary to achieve such conditions by which to achieve maximum removal of pollutants per unit time and per unit volume of the reactor, with minimal energy consumption.

## MATERIALS AND METHODS

Experimental part of the research is contained by the application of electrocoagulation proces for removing of cyanides from simulated wastewater in a pilot plant. For the experiments was used a pilot plant (Figure 1) whose base is electrochemical flow reactor made of polyester in which is placed parallel eight electrodes (four anodes and four cathodes). Dimensions of reactor are 156x66 mm. Used flow reactor is handmade for the purposes of research, of rectangular shape with the entrance to the reactor, which is set at a height of 0,8 cm and an exit to a height of 8 cm. The flow of wastewater is provided via a peristaltic pump with the possibility of changing the flow rate. Flow velocity of wastewater through the reactor was 294 mL/min, respectively, the hydraulic retention time (HRT) was 2,67 minutes.

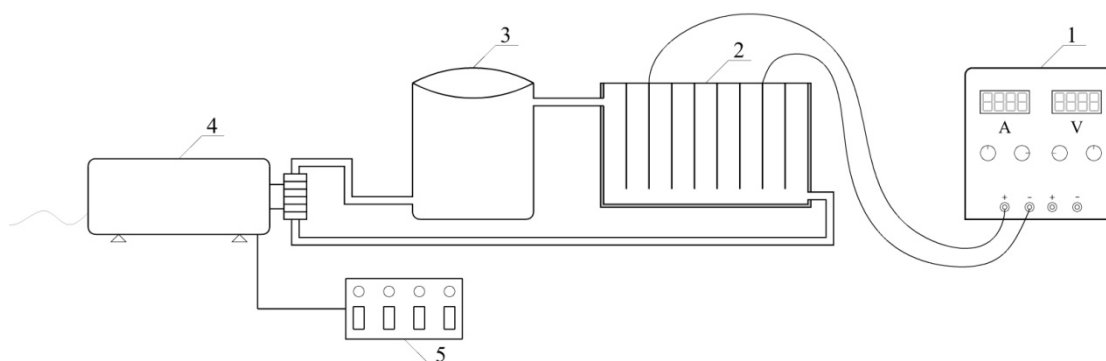


Figure 1. Schematic view of pilot plant (1-electrical source, 2-reactor, 3-vasel, 4-pump, 5-control unit)

Iron electrodes (EN 1.4301 / AISI 304) are made to enable uniform flow of the electrolyte with each electrode. Distance between the electrodes is 1 cm, and the total area of the anode is 356 cm<sup>2</sup>. Electrodes were connected to digital power source (Atten, APS3005SI; 30V, 5A) with the potentiostatic and galvanostatic operating options. Prior research, attention was paid to the choice of appropriate relations electrode surface area and volume of the reactor. Mousavi *et al.* researched removal of cyanide using ratio of electrode surface area and the volume of the reactor (16 m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>) and therefore used volume of wastewater adapted this proportion and it was V=0,786 dm<sup>3</sup> [5].

For preparing synthetic wastewater cyanide concentration  $\gamma_{CN^-}$ =200 mg/L was used 0,01 M sodium hydroxide (NaOH), Lachner, Czech and 95% sodium cyanide (NaCN), Acros Organics, Belgium. As a supporting electrolyte was used 99.5% sodium chloride (NaCl). All the used chemicals are of *p.a.* purity.

All the experiments were performed at an ambient temperature of sample. Before each treatment electrodes were cleaned and degreased. The current density was set to a certain value. Prepared sample synthetic wastewater before and after treatment analyzed the content of free cyanide in accordance with standard methods [13].

## RESULTS AND DISCUSSION

Results of the electrochemical removal are shown through cyanide removal efficiency,  $E_u$  (%), whose ratio could be described by following equation:

$$E_{CN} = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \cdot 100[\%] \quad (1)$$

where is  $\gamma_i$  and  $\gamma_f$  initial and final cyanide concentration (mg/L).

The energy consumed to remove pollutants unit is one of the most important technological performance indicators of electrochemical reactor, because it affects the overall cost of treatment. Specific energy consumption ( $W_{sp}$ ) is calculated by the following equation:

$$W_{sp} = \frac{\int_0^t IE_r dt}{3600 \times 1000 m} \left[ \frac{kWh}{kg_{polu\ tan\ ta}} \right] \quad (2)$$

The current efficiency is the basic characteristic of any electrochemical process and a complex size which affects to the degree of conversion of the reactant and the removal efficiency of pollutants. Current efficiency is calculated according to the following equation:

$$\eta_l = \frac{(c_0 - c) V n F}{I t} \times 100 [\%] \quad (3)$$

where is:  $c_0$  i  $c$  - cyanide concentration in the wastewater before and after treatment,  $F$ -Faraday constant,  $V$ - the volume of wastewater,  $n$ - the number of electrons,  $I$ - amperage,  $t$ - electrolysis duration.

Current efficiency depending on the cyanide removal efficiency for different current densities ( $j=5$ - $10$  mA/cm<sup>2</sup>) is shown in Figures 2 and 3. The measurements were made at a concentration of supporting electrolyte  $\gamma_{(NaCl)}=2$  g/L and the initial concentration of the synthetic wastewater  $\gamma_{CN}=200$  mg/L. Figure 2 shows the cyanide removal efficiency depending on the current efficiency at a current density of  $j=10$  mA/cm<sup>2</sup> and  $\gamma_{(NaCl)}=2$  g/L, which clearly shows that for the higher efficiency in removing cyanide ( $Eu=47,43\%$ ,  $t=30$  min) is lower the value of current efficiency ( $\eta=25,96\%$ ). Also, at lower current density ( $j=5$  mA/cm<sup>2</sup>) with the increase of cyanide removal efficiency ( $Eu=27,09\%$ ,  $t=30$  min) decreases current efficiency ( $\eta=29,35\%$ ) (Figure 3).

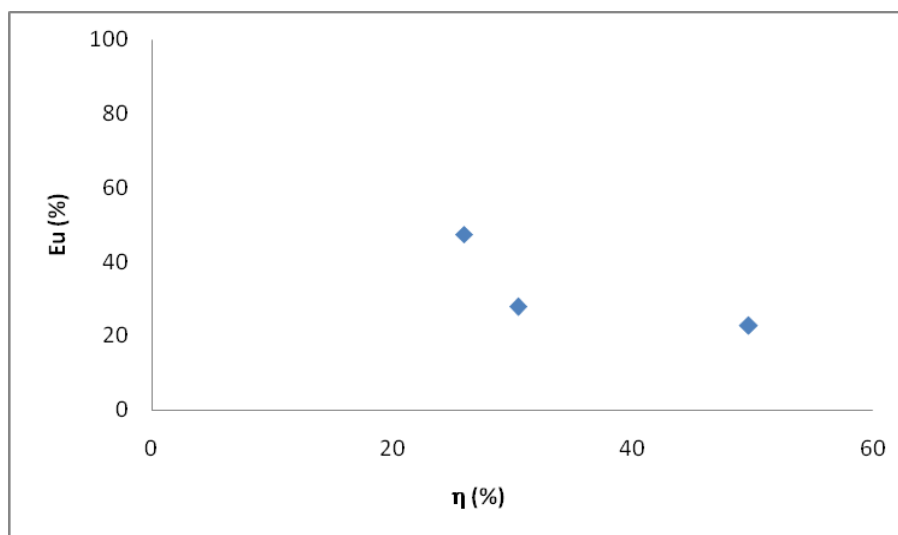


Figure 2. Cyanide removal efficiency in depend of current efficiency ( $j=10$  mA/cm<sup>2</sup>,  $\gamma_{(NaCl)}=2$  g/L)

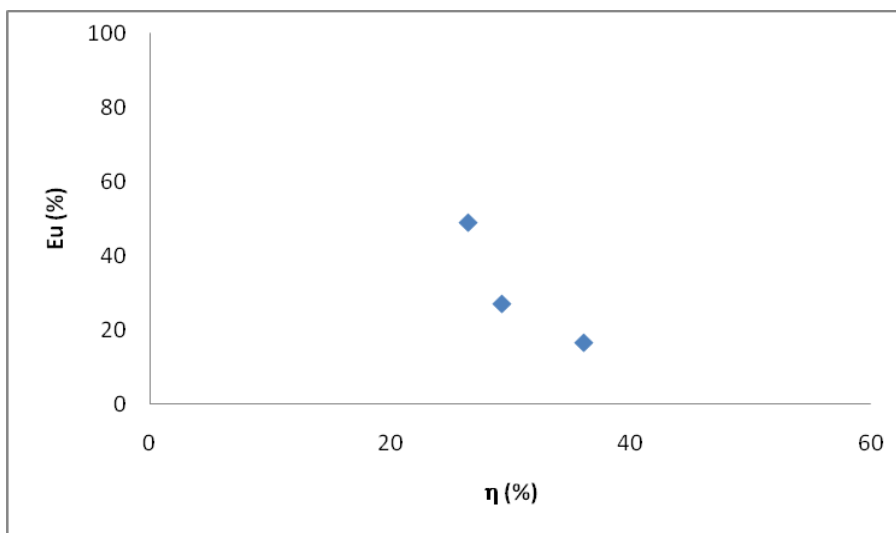


Figure 3. Cyanide removal efficiency in depend of current efficiency ( $j=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$ )

Higher current density caused high electrical energy consumption which increased operating costs for the treatment [9]. Specific energy consumption depending on the cyanide removal efficiency for different current densities ( $j=5\text{-}10 \text{ mA/cm}^2$ ) and a concentration of NaCl  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$  are shown in Figures 4 and 5. Figure 4 shows the cyanide removal efficiency in depending of the specific energy consumption at a current density  $j=5 \text{ mA/cm}^2$ , which shows that the specific energy consumption increases with an increase in removal efficiency. To achieve the removal efficiency of  $E_u=27,09\%$ , it requires  $W_{sp}=35,50 \text{ kWh/kg}_{\text{CN}}$  energy for 30 minutes of treatment.

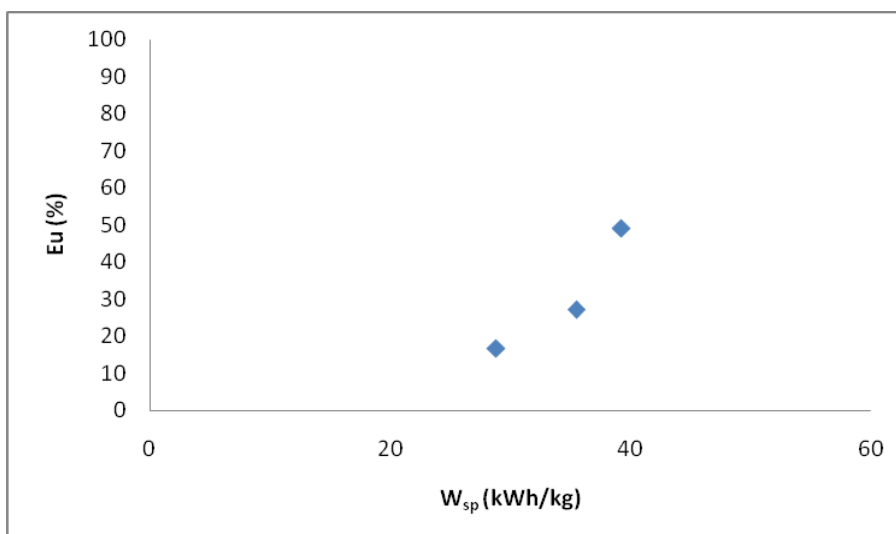


Figure 4. Cyanide removal efficiency in depend of specific energy consumption ( $j=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$ )

Since the potential applied between the electrodes increased with the increasing current density, the energy consumption of the system increased [11]. As can be seen the specific energy consumption is higher at higher current density ( $j=10 \text{ mA/cm}^2$ ) and at the same concentration  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$  (Figure 5). Removal efficiency of  $E_u=47,43\%$  was achieved with a specific energy consumption of  $W_{sp}=110,52 \text{ kWh/kg}_{\text{CN}}$ , for 30 minutes of treatment.

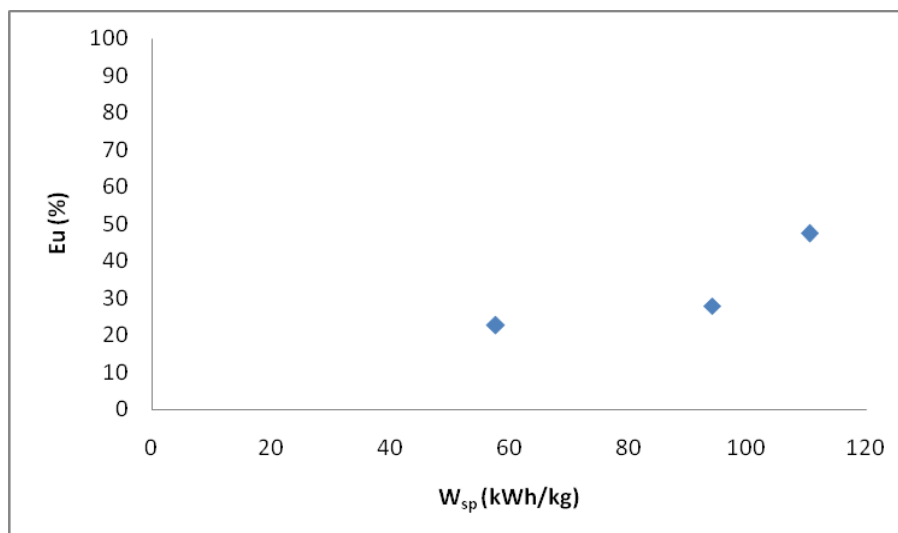


Figure 5. Cyanide removal efficiency in depend of specific energy consumption ( $j=10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$ )

## CONCLUSION

This process provides an alternative to the traditional process of chemical oxidation of cyanide wastewater. The process requires simple equipments, which also leads to easier process control and flexibility of industrial operating conditions (flow or batch). Application of higher current densities increases the removal efficiency, but increases specific energy consumption. Further studies may focus on increasing the current efficiency and reducing consumption of energy, which would further enhance this treatment.

## IZVOD

Istraživanje se sastoji u primjeni procesa elektrokoagulacije za uklanjanje cijanida iz sintetske otpadne vode na pilot postrojenju, koje se sastoji od protočnog elektrohemijskog reaktora izrađenog od poliestera u kojem je paralelno postavljeno osam elektroda. Rezultati elektrohemisjke razgradne cijanida izraženi su preko efikasnosti uklanjanja ( $Eu$ ), iskorišćenja struje ( $\eta$ ) i specifičnog utroška električne energije ( $W_{sp}$ ). Za veću efikasnost uklanjanja cijanida ( $Eu=47,43\%$ ), iskoršćenje struje je manje i iznosi 25,96% ( $j=10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$ ,  $t=30 \text{ min}$ ), odnosno 29,36% ( $Eu=27,09\%$ ,  $j=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$ ,  $t=30 \text{ min}$ ). U drugu ruku, specifični utrošak električne enrgije raste sa porastom efikasnosti uklanjanja. Za efikasnost uklanjanja od  $Eu=27,09\%$  potrebno je  $W_{sp}=35,50 \text{ kWh/kg}_{\text{CN}}$  energije ( $j=5 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$ ). Takođe, specifični utrošak električne enrgije je veći pri većoj gustini struje ( $j=10 \text{ mA/cm}^2$ ) i istoj koncentraciji pomoćnog elektrolita  $\gamma_{(\text{NaCl})}=2 \text{ g/L}$  i iznosi  $W_{sp}=110,52 \text{ kWh/kg}$  ( $Eu=47,43\%$ ). Elektrohemijsko uklanjanje cijanida može biti uspješno izvedeno primjenom procesa elektrokoagulacije, a buduća istraživanja mogu se fokusirati na porast iskorišćenja struje i smanjenje potrošnje energije, što bi unaprijedilo tretman.

Ključne riječi: elektrohemijski tretman, protočni reaktor, cijanidi.



**Acknowledgements:** This work was supported in part by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Srpska under Project 19/6-020/961-171/14.

## REFERENCES

- [1] Malinović, B.N., Pavlović, M., Gorgi, N. Uticaj hloridnih jona na elektrohemijsku oksidaciju cijanida u otpadnim vodama. *Zaštita materijala*, **55**(4) (2014), 171-179.
- [2] Ebbs, S. Biological degradation of cyanide compounds. *Current opinion in Biotechnology*, **15**(3) (2004), 231-236.
- [3] Službeni Glasnik Republike Srpske, Pravilnik o uslovima ispuštanja otpadnih voda u površinske vode, Sl. Gl. RS 44/01, Banja Luka: Službeni Glasnik republike Srpske, 2001.
- [4] Službeni Glasnik Republike Srpske, Pravilnik o uslovima ispuštanja otpadnih voda u javnu kanalizaciju, Sl. Gl. RS 44/01, Banja Luka: Službeni Glasnik republike Srpske, 2001.
- [5] Moussavi, G., Majidi, F., Farzadkia, M. The influence of operational parameters on elimination of cyanide from wastewater using the electrocoagulation process, *Desalination*, **280**(1-3) (2011), 127-133.
- [6] Malinović B.N, Mandić, J., Pavlović, M. G., Tomić, M. Smanjenje HPK-vrijednosti otpadnih voda anodnom oksidacijom u industriji poludisperzija i disperzija, *Zaštita materijala*, **53**(1) (2013), 31-36.
- [7] Malinović, B.N., Pavlović, M.G., Gorgi, N., Uticaj gustine struje na elektrolitičku degradaciju cijanidnih otpadnih voda, *Yucorr XV*, Tara, Srbija, 17-20.9.2013.
- [8] Malinović, B.N., Pavlović, M.G. Uticaj različitih anjona i njihove koncentracije na elektrolitičku degradaciju cijanidnih otpadnih voda, *Yucorr XV*, Tara, Srbija, 17-20.9.2013.
- [9] Kobya, M., Demirbas, E., Parlak, N.U., Yigit, S. Treatment of cadmium and nickel electroplating rinse water by electrocoagulation, *Environmental Technology*, **31** (2010), 1471–1481,.
- [10] Hassani, G., Nasser, S., Gharibi, H., Removal of Cyanide by Electrocoagulation Process. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, **3**(6) (2011), 625-634.
- [11] Senturk, E. Removal of zinc-cyanide from rinse water by electrocoagulation, *Water Science & Technology*, **10**(68) (2013), 2220-2227.
- [12] Malinovic, B.N., Malinovic, T., Bunic, S.: Treatment of cyanides in a flow electrochemical reactor, XXIV International Conference “Ecological Truth”, Eco-Ist’16, Vrnjacka Banja, 12-15 june 2016, 398-407
- [13] Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA, EPA, American public health association, New York, 1999.

## EFFECT OF AUSTENITIZATION AT 920 °C ON THE MECHANICAL PROPERTIES AND MICROSTRUCTURE OF MICROALLOYED STEEL

Scientific paper

Mirko Gojić<sup>1</sup>, \*Gorazd Kosec<sup>2</sup>, \*Franc Vodopivec<sup>3</sup>, \*Stjepan Kožuh<sup>1</sup>, \*Jelena Vojvodić Tuma<sup>3</sup>, \*Aleš Nagode<sup>4</sup>,  
\*Borut Kosec<sup>4</sup>

<sup>1</sup>University of Zagreb, Faculty of Metallurgy, Aleja narodnih heroja 3, 44103 Sisak, Croatia, gojic@simet.hr, kozuh@simet.hr

<sup>2</sup>ACRONI d.o.o.,c. Borisa Kidriča 44, 4270 Jesenice, Slovenia, gorazd.kosec@acroni.si

<sup>3</sup>Institute of Metals and Technology, Lepi pot 11, 1000 Ljubljana, Slovenia, franc.vodopivec@imt.si, jelena.tuma@imt.si

<sup>4</sup>University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Aškerčeva cesta 12, 1000 Ljubljana, Slovenia, borut.kosec@omm.ntf.uni-lj.si, ales.nagode@omm.ntf.uni-lj.si

In this paper the effect of heat treatment on mechanical properties and microstructure for microalloyed high-strength low-alloy (HSLA) steel is investigated. Austenitization of the steel samples was performed at 920 °C for 15 minutes. After austenitization the quenching procedure was carried out in both, hot water (at 70 °C) and lead bath at 400 °C, following by cooling on air. Tensile strength, hardness and Charpy impact energy are tested. Microstructural analysis was carried out using optical and scanning electron microscopy (SEM). Values of tensile strength were in the range from 1160 to 1824 MPa, while values of hardness were in the range from 205 to 282 HV5. The microstructure of base material consisted of acicular ferrite and degenerated pearlite. The quenching in water from 920 °C produced a coarse microstructure with platelets of ferrite and lath primary martensite. The cooling in lead bath from 920 °C to 400 °C produced microstructure consisted from ferrite and bainite. Fractography analysis by SEM method showed that cleavage fracture occurred.

Key words: microalloyed steel, heat treatment, mechanical properties, microstructure

### INTRODUCTION

Microalloyed high strength low alloy (HSLA) steels represents very important group of steels for different fields application (pipelines, offshore platforms, ship building, reservoir for liquid natural gas etc.). These steels are used for petrochemical vessels because of its excellent weldability and resistance to hydrogen embrittlement (HE). They contain small amounts of microalloying such as Nb, Ti, V to attain high yield strengths in the as rolled condition [1]. The main properties of HSLA steels are: high yield and tensile strength, good toughness at low temperatures, resistance to stress corrosion cracking and on hydrogen embrittlement, good cold working, weldability etc. [2]. It is known that the toughness and transition temperature is very important for these steels because of that Charpy impact energy is highly dependent on the microstructure [3,4].

In the previously published paper it was found that Charpy impact energy is higher and the transition temperature is lower for the transformation of austenite to bainite than to martensite microstructure [5,6]. The aim of this research was to determine effect of austenitization of microalloyed steel at 920 °C and cooling at different conditions on mechanical properties and microstructure of microalloyed steel.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

The high strength low alloyed (HSLA) structural steel was used for this investigation. Chemical composition of the steel presented in Table 1. Microalloying elements niobium and titanium are used for control of the austenite grain size and improving mechanical properties.

Table 1. Chemical composition of the steel, wt. %

C	S	Al	Ni	Cr	Si	Mn	P	Cu	Mo	Ti	Nb
0.11	0.004	0.019	0.15	0.54	0.36	0.50	0.012	0.29	0.34	0.014	0.032

Temperatures phase transformation were determined by dilatometer method (Bähr – Geratebau GmbH, type T 805) at heat rate of 30 K/s. Heat treatment of specimens consisted from austenitization and rapid cooling as well as austenitization and isothermal cooling. The first group specimens was austenitized at 920 °C for 15 minutes and quenched in the hot water at temperature of 70 °C. Another group of specimens were austenitized at 920 °C for 15 minutes and isothermal cooled in lead bath up to 400 °C followed cooling in water. Mechanical properties are tested at room temperature. Yield strength and tensile strength were tested by means of strip specimens on Zwick Z250 N5A tensile machine. Hardness testing was performed by Vickers method (HV5). Impact energy was tested by Charpy method using ISO V-notch. Microstructural analysis was carried out using optical and scanning electron microscopy (SEM). Preparing specimens for metallographic analysis was carried on classical way (grinding and polishing) using etching in nital solution. Fractography analysis was performed by SEM Jeol JSM 5610.

## RESULTS AND DISCUSSION

From microalloyed steel after heat treatment is expected high strength, toughness and good weldability. It is known empiric equations for calculation of temperature phase transformation on the basis chemical composition of steel:

$$A_{C1} = 723 - 10.7 \text{ Mn} - 16.9 \text{ Ni} + 29.1 \text{ Si} + 16.9 \text{ Cr} \quad (1)$$

$$A_{C3} = 910 - 203 \sqrt{C} - 15 \text{ Ni} + 44.7 \text{ Si} + 31.5 \text{ Mo} \quad (2)$$

Using above equations the theoretic temperatures of phase transformations for this steel are:  $A_{C1}=734.7$  °C and  $A_{C3}=867.2$  °C. Temperature phase transformations for this steel measured at heat rate of 30 K/s are:  $A_{C1}=757$  °C and  $A_{C3}=861$  °C. The difference between calculated and measured values is 6.2 °C. On the basis measured temperature phase transformation determined is heat treatment which consisted from austenitization at 920 °C and different cooling conditions. As result of this the microstructure (Figs. 1-3) and mechanical properties (Table 2) are changed. The microstructure of the as delivered steel consisted of acicular ferrite and degenerated pearlite (Figure 1). This pearlite can be formed by nucleation of cementite at austenite/ferrite boundaries followed by carbide-free ferrite layers enclosing the cementite in the temperature range the formation of conventional lamellar pearlite and upper bainite [7]. After water quenching from 920 °C a microstructure consisted from coarse ferrite matrix with martensite grains and small amounts cementite (Figure 2). The quenching in lead bath from 920 °C produced a microstructure of coarse ferrite and bainite (Figure 3). It can be seen that mechanical properties (Table 2) are closely associated with the microstructure of the steel. The lowest values of tensile strength and hardness are obtained in delivered state of the steel. By quenching in water tensile strength is important increased from 1052 MPa to 1824 MPa, while hardness was increased from 205 HV5 to 282 HV5. Simultaneously Charpy impact energy is decreased from 240 J up to 126 J. After austenitization

at 920 °C and lead bath cooling at 400 °C Charpy impact energy is increased up to 252 J. Microfractographies of fracture surfaces made on broken tensile test samples are shown in Figures 4-6. As can be seen that cleavage mechanism of fracture was observed. After quenching from 920 °C in water the cleavage facets were coarser but phase boundary between ferrite and martensite are not source expanding cleavage microcracks (Figure 5). Into cleavage facets the rivers patterns and microcheeks were observed. The rivers are not straight as the boundaries of platelets of ferrite, it assumed that the increased number of rivers is due to propagation of the microcracks trough the microstructure consisting of platelets of ferrite and stringers of cementite particles. In the case cleavage fracture models for low carbon high strength steel the fracture takes place when the stress field in the region ahead of the peak stress achieves the cleavage stress of the steel at a characteristic distance [8]. As nucleation places for cleavage initiation on the fracture surfaces can serve any particles (inclusions, carbides etc.). The path of cleavage microcracks and their propagation is on carbide/ferrite or carbidemartensite interfaces [9].

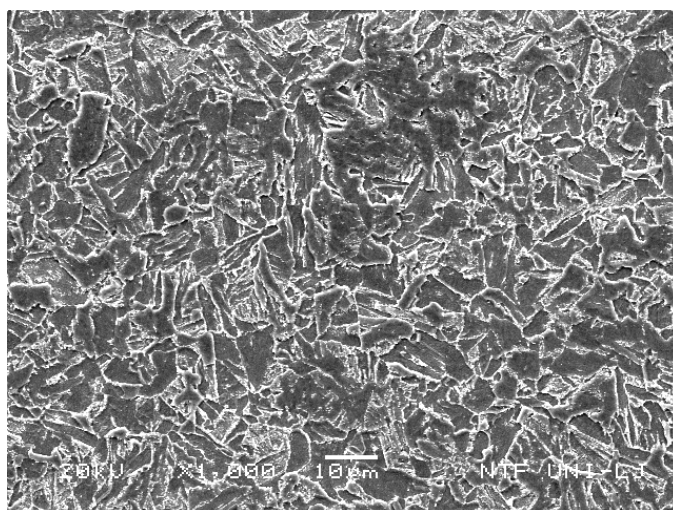
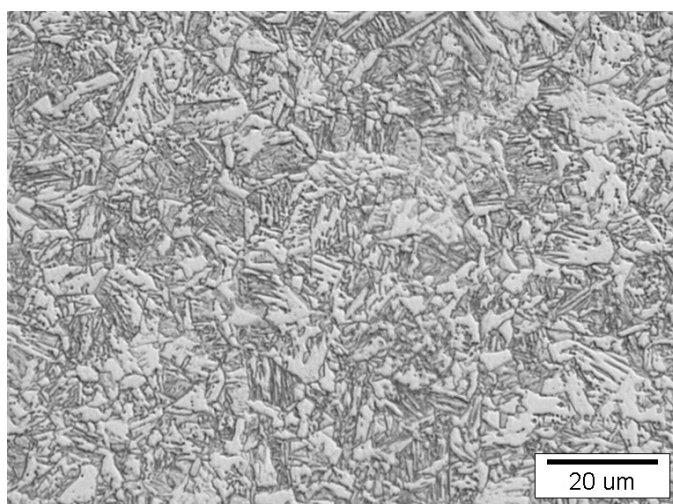
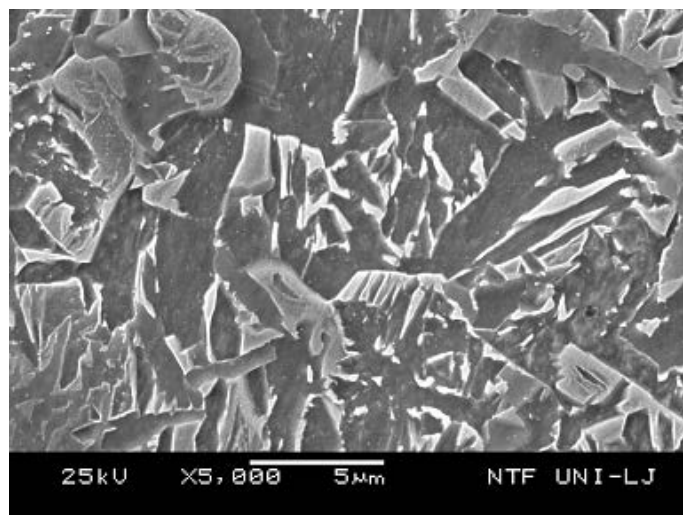


Figure 1. Microstructure of the steel in delivered state



(a)



(b)

Figure 2. Microstructure of the steel after austenitization at 920 °C and quenching in water  
Obtained by optical (a) and scanning electron microscopy (b)

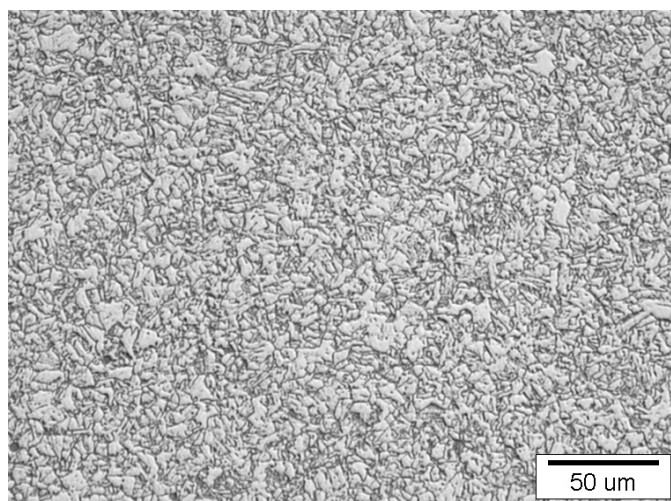


Figure 3. Microstructure of the steel after austenitization at 920 °C and lead bath cooling at 400 °C.

Table 2. Average values of mechanical properties of steel at different conditions

Heat treatment	Yield strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Hardness (HV5)	Charpy impact energy (J)
As delivered	1052	1160	205	240
920 °C/water	1101	1824	282	126
920 °C/lead bath	836	1389	222	252

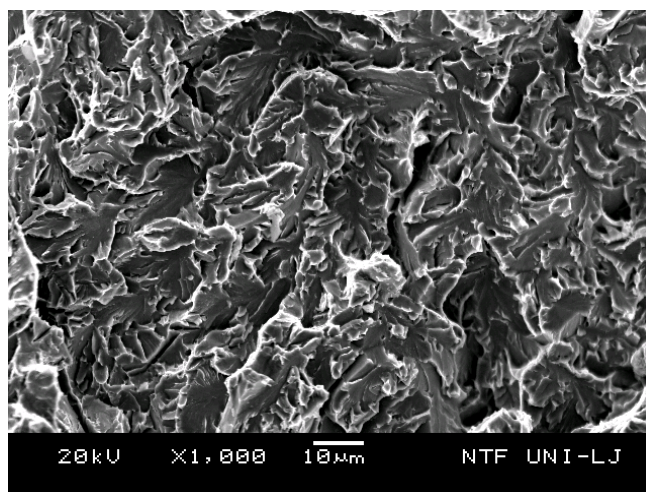


Figure 4. Microfractography of fracture surface of steel in delivered state after tensile test

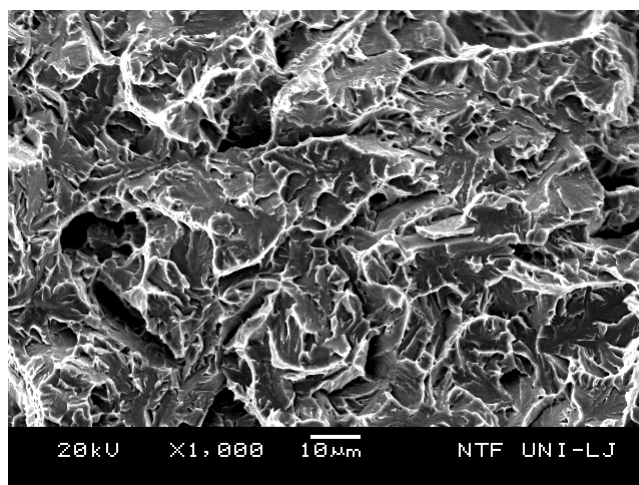


Figure 5. Microfractography of fracture surface of steel quenched from 920 °C in water

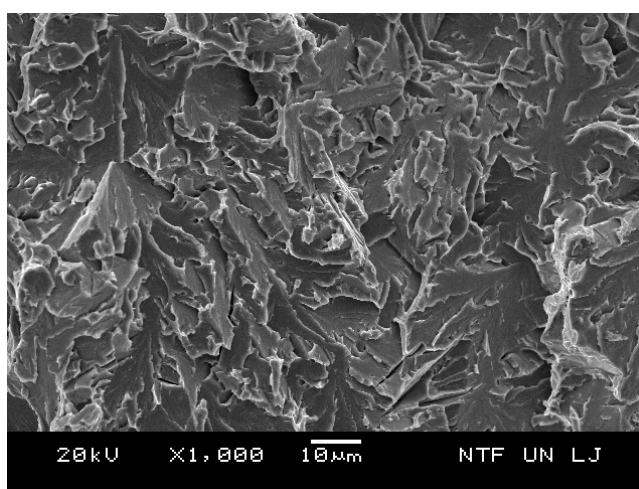


Figure 6. Microfractography of fracture surface of steel austenizing at 920 °C and cooling from 920 °C in lead bath up to 400 °C



## CONCLUSIONS

On the basis investigation of low carbon microalloying high strength steel (0.11C-0.34Mo-0.032Nb-0.014Ti) the following conclusion are presented:

- The microstructure of the steel in delivered steel consisted of acicular ferrite and degenerated pearlite with Charpy impact energy of 240 J.
- After water quenching from 920 °C a microstructure consisted from coarse ferrite matrix with martensite grains and small amounts cementite with Charpy impact energy of 126 J. Values of tensile strength was 1824 MPa, while hardness was 282 HV5.
- By cooling in lead bath (400 °C) from 920 °C microstructure consisted from the coarse ferrite and bainite. It is results with the tensile strength of 1389 Mpa, hardness of 222 HV5 and Charpy impact energy of 252 J.
- Fractography analysis of fracture surfaces made on broken tensile test samples showed the cleavage mechanism of fracture. Into cleavage facets the rivers patterns and microcracks were observed. As nucleation places for cleavage initiation on the fracture surfaces possible cementite particles.

## LITERATURE

- [1] Mousavi Anijdan S.H., Yue S., Effect of ferrite deformation temperature on the mechanical properties of microalloyed steels, *Materials Science and Engineering*, **A535** (2012), 84-91.
- [2] Shukla R., Ghosh S.G., Chakrabarti D., Chatterjee S., Microstructure, texture. Property relationship in thermo-mechanically processed ultra-low carbon microalloyed steel for pipeline application, *Materials Science and Engineering*, **A587** (2013), 201-208.
- [3] Wang B., Lian J., Effect of microstructure on low-temperature toughness of a low carbon Nb-V-Ti microalloyed pipeline steel, *Materials Science and Engineering*, **A592** (2014), 50-56.
- [4] Gutiérrez I., Effect of microstructure on the impact toughness of Nb-microalloyed steel: Generalisation of existing relations from ferrite-pearlite to high strength microstructures, *Materials Science and Engineering*, **A571** (2013), 57-67.
- [5] Vodopivec F., Šuštarčič B., Vojvodić Tuma J., Kosec G., Charpy notch toughness and hardness of reheated martensite and lower bainite, *Metalurgija* **42**(3) (2010), 149-154.
- [6] Kosec G., Vojvodić Tuma J., Gojić M., Nagode A., Stojić A., Samardžić I., Kosec B., Effect of heat treatment on Charpy impact energy of microalloyed steel, *Technical Gazette* **23** (3) (2016), 761-767.
- [7] Shanmugam S., Misra R.D.K., Mannering T., Panda D., Jansto S.G., Impact toughness and microstructure relationship in niobium and vanadium microalloyed steels processed with varied cooling rates to similar yield strength, *Materials Science and Engineering*, **A437** (2006), 436-445.
- [8] Betegon C., Belzunce F.J., Rodriguez C., A two parameter fracture criteria for high strength low carbon steel, *Acta Materialia* **44** (3) (1996), 1055-1061.
- [9] Im Y.R., Lee B.J., Oh Y., Hong J.H., Lee M.C., Effect of microstructure on the cleavage fracture strength of low carbon Mn-Ni-Mo bainitic steels, *Journal of Nuclear Materials* **324** (2004), 33-40.

## ELECTROCONDUCTIVE COPPER POWDER FILLED PMMA COMPOSITES

Scientific paper

M. G. Pavlović<sup>1</sup>, M. M. Pavlović<sup>2</sup>, M. Pantović<sup>2</sup>, Z. Janković<sup>3</sup>, R. Fuchs-Godec<sup>4</sup>, B. Malinović<sup>5</sup>

<sup>1</sup>University of Eastern Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska

<sup>2</sup>University in Belgrade, NU ICTM-CEH, Njegoševa 12, Belgrade, Serbia

<sup>3</sup>V&Z Zaštita, d.o.o., B. Luka, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

<sup>4</sup>University of Maribor, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, Slovenia

<sup>5</sup>University of B. Luka, Faculty of Technology, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

### ABSTRACT

This article is concerned with synthesis and characterization of electroconductive composite materials prepared by hot molding of mixtures of PMMA and electrochemically deposited copper powder and investigation of the influence of particle morphology on conductivity and percolation threshold of obtained composites and thermal characteristics. Electrodeposited copper powder content was varied from 0.5-8.8 vol%. Analysis of the most significant properties of individual components and prepared composites AFM and TGA analysis. The significant increase of the electrical conductivity can be observed as the copper powder content reaches the percolation threshold at 2.98 vol%. In the investigated range of electrodeposited copper powder concentrations the increase of the electrical conductivity of composites is as much as sixteen orders of magnitude.

### INTRODUCTION

Properties of the composites are heavily influenced by properties of the starting constituent materials, their distribution, processing method and the interaction between them. The properties of the composite do not depend only on the concentration of filler, but also on size, shape (geometric ratio), interstitial interaction between filler and matrix and filler orientation [1,2].

Attempts to improve material properties by adding fillers, either inorganic or organic, are not new. For a long time synthetic polymer composites are used in various industrial fields, equipment, automotive industry, and even in the aviation industry.

Conductive or semiconductive polymer composites are widely studied because of their numerous high-tech, electrical and electronic applications in various fields, such as self-regulating heaters, electric and temperature regulators for device protection and materials for removal of electromagnetic/radio frequency interferences (EMI / RFI) in electronic devices [3,4]. Conductive polymer composites can be prepared by different techniques and with different materials [5-7].

It is well known that the electrical resistance of polymer composites do not increase linearly with the increase of electrically conducting filler, but there is a critical volume fraction of filler (percolation concentration) at which the resistance of material sharply decreases from insulating range to the values of semiconductors or metallic conductors [7]. For efficiency, but also in order to improve the processability and to reduce costs of processing, as well as other economic parameters, the amount of conductive phase needed to obtain materials with high conductivity should be as small as possible.



## EXPERIMENTAL

In the experimental part of the work poly(methylmethacrylate) (PMMA) was used as matrix. PMMA used was commercial PMMA in form of beads, supplied by Sigma-Aldrich, having average molecular weight of  $M_w \sim 350000$ , with a density of  $1.20 \text{ g / cm}^3$  and the electrical conductivity of about  $10^{-12} \text{ S / cm}$ . Before use, the polymer was dried in a tunnel furnace at  $60^\circ\text{C}$  in a controlled nitrogen atmosphere.

The electrolytic copper powder used in this study was galvanostatically produced as described in [7].

Polymer composites of PMMA filled with copper powder were prepared with the filler volume fraction from 0.5% (v/v) - 8.8% (v/v). All the samples were produced from thoroughly homogenized mixtures of powders.

SEM, EDS and AFM analysis of PMMA composites were examined in more detail.

## RESULTS AND DISCUSSION

Conductivity of the conductive polymer composites strongly depends on nature of contacts between the conductive filler elements. In order to achieve better electrical conductivity fillers highly developed free surfaces, are used. For this reason the copper powder was galvanostatically produced with distinct dendritic morphology, having high specific surface area, as shown in Figure 1.

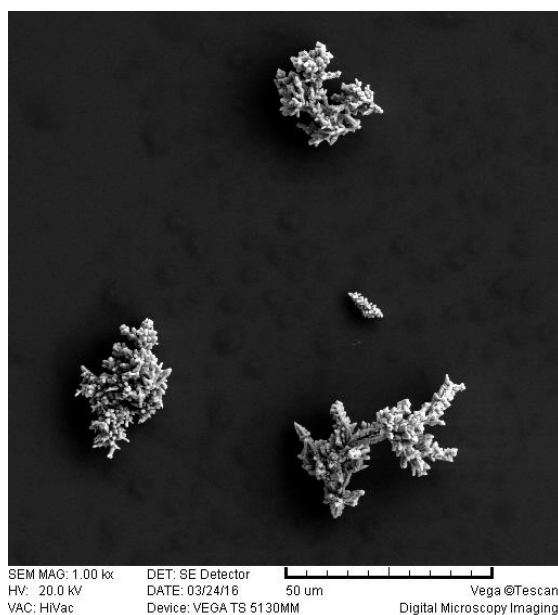


Figure 1. SEM photograph of copper powder particles obtained by constant current deposition and sieved through mesh  $<45 \mu\text{m}$ .

Presented results of copper powder morphological analysis showed that the powder has very large free surface. The powder shows specific characteristics typical of highly dendritic particles with distinctly developed primary and secondary dendritic arms with angles between them typical for centered cubic lattice. Therefore, this powder is a good prerequisite for the formation of great number of interpartical contacts between the conductive copper powder particles, hence decreasing percolation threshold.

Electrical conductivity of the composites, as a function of filler volume fraction, for all samples, was measured as mentioned in the Experimental part. DC I/O characteristics conductivity measurements for samples with a particle size  $\leq 45 \mu\text{m}$  is shown in Figure 2. Typical S shaped dependence, with three different regions (insulating, transitional and conductive) can be observed. Percolation threshold value was obtained from the maximum of conductivity derivative as a function of volume fraction of filler.

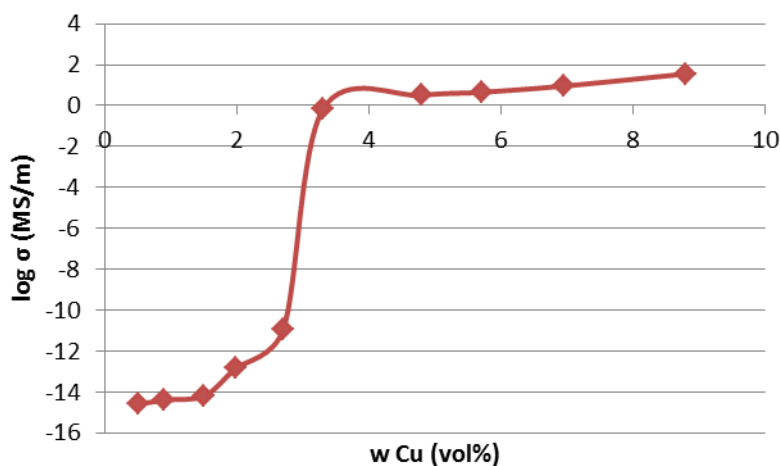
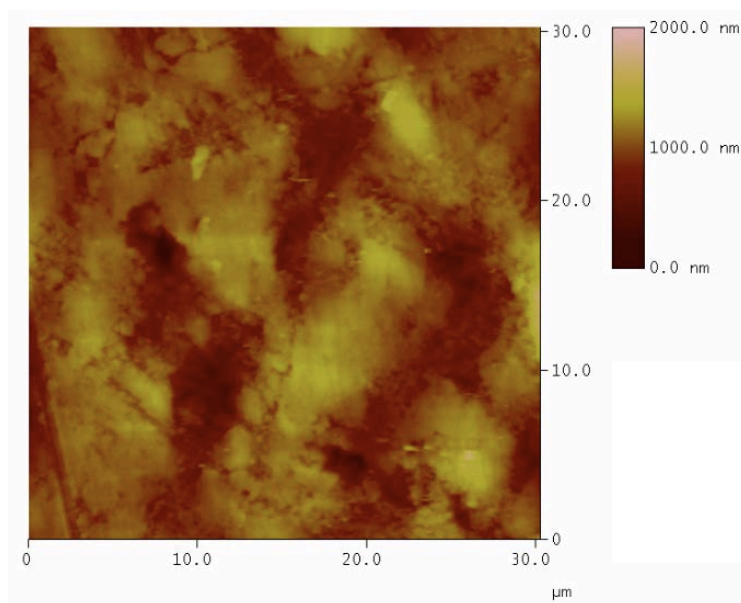


Figure 2. Change in electrical conductivity as a function of filler volume fraction for PMMA composites filled with copper powder

Experiments have shown that the morphology of the particles plays a significant role for the percolation threshold appearance. Due expressed interparticle contact with small particles having a high specific surface area, and the impact of packaging phenomenon, the percolation threshold occurs at lower value of filler volume fraction for particles  $\leq 45 \mu\text{m}$  than stated in the literature [6]. As it can be seen in Figure 2, the percolation threshold was 2.98% (v/v), which is an improvement of over 10 times than stated in literature [6].



a)

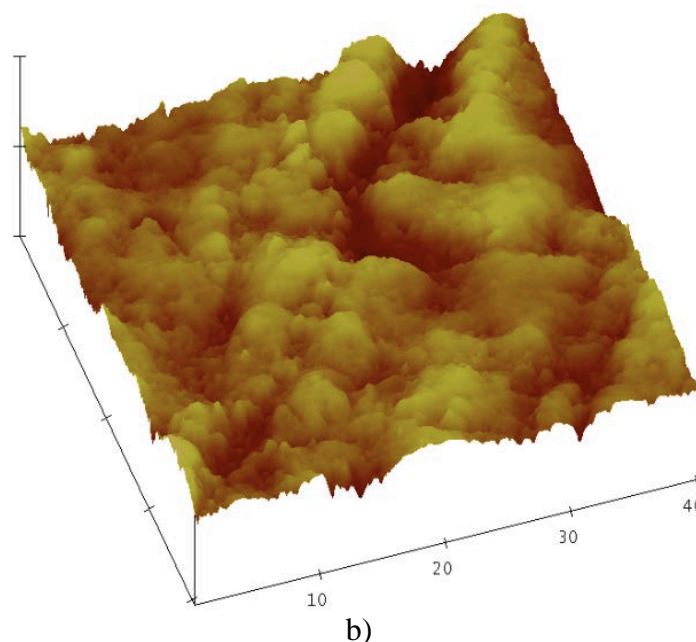


Figure 3. AFM images of the PMMA composite filled with copper powder at percolation threshold. a) surface plot and b) top 3D view of the surface from a)

Figure 3 presents AFM image of the PMMA composite surface after breaking. Conductive pathways can be observed, where electrical conductivity of the composite is obtained through conductive pathways of the filler that form in the composites. These pathways are formed in 3D in a pure random order.

## CONCLUSION

This article has shown the experimental study of deposited copper powder particles morphology effects on the electrical conductivity of the PMMA matrix composites filled with powder of this metal. The results showed that the morphology of the powder with a large specific surface area and a distinct dendritic features play an important role in the electrical conductivity of the prepared samples. Conductivity measurements have shown typical S shape dependence, with the percolation transition from non-conductive to conductive region. The effect of packaging and pronounced interpartical contact with smaller, highly porous, highly dendritic particles with a large specific surface area values has led to a "shift" of percolation threshold towards lower filler volume fraction values. For given range of filler volume fractions the increase in composites electrical conductivity was as much as 16 orders of magnitude. AFM measurements confirm the presence of conductive pathways in composite volume that are formed in 3D in a pure random order.

## *Acknowledgements*

This work was supported by the Ministry of Education and Science of Republic of Serbia (Projects ON 172015 and ON 172046)

## REFERENCES

1. K. Mohanty, M. Misra, L. T. Drzal (Eds.), *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites*, Taylor and Francis Group, Florida, (2005).
2. L. Averous, F. L. Digabel, *Carbohydrate Polymers*, **66(4)**, 480, (2006).
3. V. H. Poblete, M. P. Alvarez, V. M. Fuenzalida, *Polymer Composites*, **30**, 328, (2009).
4. D. S. McLachlan., M. Blaszkiewicz, R. E. Newnham, *Journal of the American Ceramic Society*, **73(8)**, 2187, (1990).
5. L. J. Huijbregts, *Charge transport and morphology in nanofillers and polymer nanocomposites*, Doctoral Disertation, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, (2008).
6. G. Pinto, A. K. Maaroufi, *Journal of Applied Polymer Science*, **96**, 2011, (2005).
7. M. M. Pavlović, *Sinteza i karakterizacija elektroprovodnih kompozitnih materijala na bazi biorazgradivih polimera i prahova metala*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko - metalurški fakultet, Beograd, (2015).

# KOMPARATIVNE VRIJEDNOSTI EKONOMSKIH PARAMETARA RAZLIČITIH ENERGENATA ZA PROIZVODNJU TOPLOTNE ENERGIJE U GRADSKIM TOPLANAMA

Stručni rad

Marko Knežević, Milorad Maksimović, Đorđe Vojinović \*

Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet

\* djolev@blic.net

U radu je izvršeno poređenje korišćenja različitih energenata za proizvodnju toplotne energije u toplanama Prijedor, Doboj i Gradiška, te date komparativne vrijednosti ekonomskih parametara ovih energenata na osnovu uzetih podataka za posmatrani period u grejnoj sezoni 2013/2014. godini kao i proračun odgovarajućih ekonomsko-energetskih bilansi iz ovih toplanana. AD „Toplana“ Prijedor proizvodi toplotu energiju sagorijevanjem naftnog derivata mazuta, Gradska toplana u Doboju sagorijevanjem uglja a KP „Toplana“ Gradiška sagorijevanjem biomase.

Sa stanovišta cijene proizvedene toplotne energije potvrđena je višestruka prednost biomase i uglja u odnosu na mazut kao energent. Takođe, gledano i sa ekološkog aspekta biomasa je prihvatljivija u odnosu na druga dva energenta.

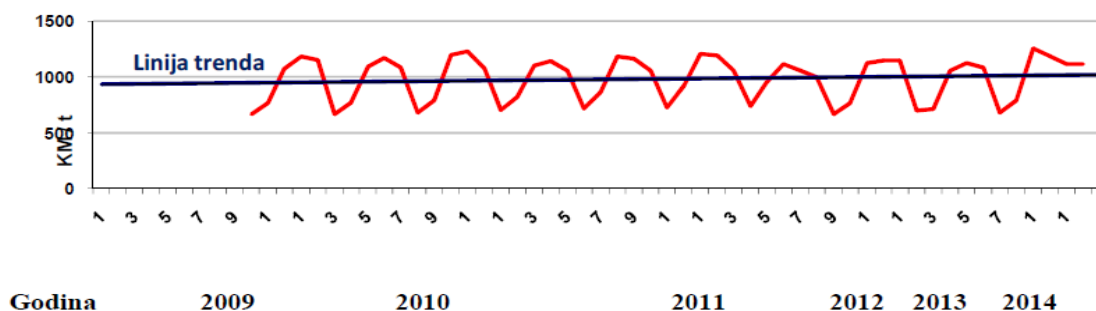
Ključne riječi: centralno grijanje, energenti, ekonomski parametri

## UVOD

Cilj ovog rada je upoređivanje 3 vrste energenata za proizvodnju toplotne energije u toplanama u Prijedoru, Doboju i Gradišci i utvrđivanje komparativnih vrijednosti ekonomskih parametara ovih energenata na osnovu uzetih podataka za posmatrani period u grejnoj sezoni 2013/14. i proračuna odgovarajućih ekonomsko-energetskih bilansa iz ovih toplanana.

U AD „Toplana“ Prijedor korišćen je mazut za proizvodnju toplotne energije, u Gradskoj toplani u Doboju je korišćen ugalj, a u KP „Toplana“ Gradiška je korišćena biomasa.

**Loživa ulja ili mazut** su neobnovljiva goriva dobijena frakcijskom destilacijom nafte, kao destilatna i/ili ostatna goriva u vidu tečne smješe ugljikovodonika visokog vrelišta koja najviše služe kao visokokalorično gorivo za loženje. Cijena mazuta vezana je za cijenu nafte pa je dosta promjenljiva kao što se vidi na slici 1. iz perioda oktobar 2009-januar 2014.



Slika 1.. Dijagram cijena mazuta po mjesecima za period oktobar 2009 - januar 2014

U tabeli 1. je takođe prikazana promjenljivost cijena mazuta po sezonama.

Tabela 1. Odnos cijena mazuta po sezonama

Sezona	Oktobar	Novembar	Decembar	Januar	Februar	Mart	April	Ukupno
2009/10	668,00	667,00	680,00	703,00	718,00	724,00	737,00	700,00
2010/11	766,00	772,00	791,00	822,00	865,00	920,00	959,00	842,00
2011/12	1076,00	1094,00	1109,00	1103,00	1182,00	1205,00	1224,00	1142,00
2012/13	1184,00	1172,00	1153,00	1145,00	1168,00	1194,00	1187,00	1172,00
2013/14	1152,00	1085,00	1070,00	1057,00	1059,00	1058,00	1050,00	1076,00

**Ugalj** predstavlja gorivi sediment nastao od proizvoda raspada biljaka i tresetišta iz daleke prošlosti. Proces ugljenisanja odvija se postepenim povećanjem relativnog sadržaja ugljenika (C) uz istovremeno sagorijevanje kiseonika ( $O_2$ ), azota ( $N_2$ ) i vodonika ( $H_2$ ). U tom procesu dešava se niz sukcesivnih pretvorbi od biljnih ostataka i drveta, preko treseta, lignita, mrkog uglja sve do kamenog uglja. Ugalj je konvencionalni, neobnovljivi izvor energije, široko rasprostranjen, jeftin i pouzdan izvor energije. Prema E.S.Moor-u [1] geološka klasifikacija uglja obuhvata osam vrsta ugljeva različite maksimalne toplotne moći čije se vrijednosti kreću od 11700 kJ/kg za treset do 40000 kJ/kg za antracit kojeg karakteriše i velika tvrdoća koja prema Mosovoj skali iznosi 2,8-3 jedinica tvrdoće te se rijetko koristi kao energent. Najstariji i najkonvencionalniji način korišćenja uglja u industrijske svrhe je njegovo direktno sagorijevanje u cilju dobijanja toplote, uz mogućnost njenog daljeg korišćenja za dobijanje drugih vidova energije kao što su električna, mehanička itd.

**Biomasa** se odnosi na živuću ili donedavno živuću materiju, biljnog ili životinjskog porijekla, koja se može koristiti kao gorivo ili za industrijsku proizvodnju, a najčešće se koristi direktno u konačnoj potrošnji energije za grijanje, kuhanje ili zagrijavanje vode, ali se može koristiti i za proizvodnju električne energije i toplote, te se odnedavno sve više koristi za proizvodnju biogoriva. Biomasa je obnovljivi izvor energije, a uopšteno se može podijeliti na drvenu, nedrvnu biomasu i životinjski otpad. Kao energent u gradskim toplanama najčešće se koristi drvena biomasa u vidu ogrevnog drveta, drvene sječke, briketa i peleta. U prosjeku 2,5 kg ogrevnog drveta sadrži energije kao i 1 L lož ulja. Biomasa je značajan obnovljivi izvor energije koji omogućava zamjenu za korišćenje fosilnih goriva za proizvodnju toplotne i/ili električne energije kao i biogoriva za saobraćaj. Istovremeno doprinosi smanjenju emisije gasova sa efektom staklene baste, otvaranju novih radnih mjesta i smanjenju energetske zavisnosti [2].

S obzirom na različite tehnologije za primjenu biomase u energetske svrhe (sagorjevanje, gasifikacija, piroliza, biogas, proizvodnja peleta, torifikovanih peleta, biogoriva i biotečnosti) potrebno je sagledati potrošnju energije i emisiju gasova sa efektom staklene bašte od procesa proizvodnje biomase do konačne primjene.

Savremeni izazovi čovječanstva u zadovoljenju potreba za energijom postavljaju potpuno nove horizonte za goriva koja će se u budućnosti koristiti, tako da se i drvo, poznato kao prvo gorivo koje je čovjek koristio, može razmatrati kroz potpuno nove mogućnosti primjene. Biomasa kao primarni izvor energije je počela ponovo da se razmarta prilikom rješavanja problema klimatskih promjena. Veliki broj studija i istraživanja sproveden je kako u svijetu, tako i za različite regione, sa ciljem da se procjene mogućnosti primjene biomase u energetske svrhe. Sva istraživanja ukazuju da će

biomasa u budućnosti predstavljati značajan obnovljiv izvor energije koji omogućava smanjenje zavisnosti od fosilnih goriva, sigurnosti snabdijevanja, smanjenje zagađenja životne sredine i otvaranju novih radnih mjesta. Istovremeno, za primjenu biomase postavljaju se i novi, savremeni zahtjevi koji se odnose na sprečavanje ugrožavanja lanca ishrane i zadovoljenje kriterijuma održivosti.

S obzirom na različite aspekte korišćenja i posljedice korišćenja biomase, uveden je čitav niz definicija kako bi se što preciznije odredile vrste i raspoložive količine koje se mogu koristiti u energetske svrhe, kao i da bi se na osnovu karakteristika različitih vrsta biomase odredile najbolje mogućnosti primjene. U opštem smislu, biomasa predstavlja biorazgradivi dio proizvoda, otpada i ostataka biološkog porijekla iz poljoprivrede (uključujući biljne i životinjske materije), šumarstva i povezanih industrija, kao i biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada. Osnovna podjela biomase je na šumsku biomasu (ogrevno drvo, šumski otpad, ostaci od prerade drveta, brzorastući zasadi i drvena biomasa od drveća izvan šuma), poljoprivrednu biomasu (ostaci od poljoprivrednih kultura, ostaci od gajenja voća i vinogradarstva, uljarice, lignocelulozni materijali-miskantus, trska i dr., tečno stajsko đubrivo) i otpad (biorazgradivi dio industrijskog i komunalnog otpada).

Za analizu mogućnosti primjene biomase, neophodna je analiza raspoloživih potencijala i tehnologija, kao i ekonomskih parametara koji se odnose na cijenu biomase kao sirovine, cijenu energije dobijene iz biomase i konkurentnost ovih cijena u odnosu na druge izvore energije. Na osnovu navedenih analiza definišu se teorijski, tehnički i ekonomski potencijal biomase. Procjena potencijala može da se vrši prema različitim metodologijama i u zavisnosti od primjenjene metodologije moguće su značajne razlike u procjenjenim količinama.

Danas, korišćenjem biomase obezbjeđuje se 50 EJ, što predstavlja oko 10 % potrošnje primarne energije u svijetu. U strukturi biomase najveće je učešće drvene biomase (87 %), dok se znatno manje koriste poljoprivredne kulture i nusproizvodi (9 %) i industrijski i komunalni otpad (4 %). Biomasa se najviše koristi za proizvodnju električne i toplotne energije, a samo manji dio koristi za proizvodnju biogoriva. Mogućnosti za povećanje korišćenja biomase u energetske svrhe postoje i to korišćenjem degradiranog i nekorisćenog zemljišta za uzgajanje lignoceluloznih sirovina, kao i uzgajanjem vodenih organizama (alge). Prema podacima WEC, ukupni tehnički potencijal svih oblika biomase se procjenjuje na 1.500EJ/god. u 2050. godini, pri čemu bi po kriterijumima održivosti ovaj potencijal, bez vodenih organizama, bio smanjen na 200 do 500 EJ/god. [3].

## PRIKAZ PODATAKA O POTROŠNJI ENERGENATA I PROIZVODNJI TOPLOTNE ENERGIJE U POSMATRANIM TOPLANAMA

U AD „Toplana“ Prijedor kao energent za proizvodnju toplotne energije u sezoni 2013/14. korišćen je mazut, a u tabeli 2. je prikazana potrošnja mazuta i proizvodnja toplotne energije za posmatrani period 15. januar-28. februar.

Tabela 2. Podaci o potrošnji mazuta i proizvodnji toplotne energije za posmatrani period u sezoni 2013/14.

Dan/Mjesec	Potrosnja mazuta ( kg)	Prosječna vanjska dnevna temperatura (°C)	Proizvodnja (MW/h)	kg/MW
15. Januar	25183,6	7,50	231	109,02
16. Januar	26003,3	5,90	242	107,45
17. Januar	19899,4	12,00	175	113,71
18. Januar	16693,3	13,10	159	104,99
19. Januar	14922,4	14,70	133	112,20
20. Januar	19143,5	10,80	179	106,95
21. Januar	23653,4	7,60	219	108,01

XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske

22. Januar	24715,4	5,90	230	107,46
23. Januar	26218,6	5,60	232	113,01
24. Januar	31873,1	2,00	288	110,67
25. Januar	35118,3	-1,50	326	107,72
26. Januar	35238,1	-3,80	326	108,09
27. Januar	34680,7	-3,00	319	108,72
28. Januar	36722,5	-3,20	342	107,38
29. Januar	36808,5	-4,40	342	107,63
30. Januar	34529,2	-1,50	320	107,90
31. Januar	31219,6	1,50	285	218,95
1. Februar	31747	0,80	274	115,86
2. Februar	32181	0,70	279	115,34
3. Februar	31952	0,40	268	119,22
4. Februar	32307	0,70	275	117,48
5. Februar	32494	1,50	275	118,15
6. Februar	29006	3,70	263	110,28
7. Februar	24983	6,70	232	107,68
8. Februar	23466	7,70	221	106,18
9. Februar	24841	8,00	230	108,00
10. Februar	23914	7,90	222	107,71
11. Februar	19999	11,60	192	104,16
12. Februar	28589	3,70	259	110,38
13. Februar	26453	4,90	239	110,68
14. Februar	27600	4,20	237	116,45
15. Februar	21535	6,10	217	99,24
16. Februar	15476	11,80	141	109,75
17. Februar	24090	8,20	226	106,59
18. Februar	23984	7,20	226	106,12
19. Februar	21769	9,90	208	104,65
20. Februar	24352	7,50	229	106,34
21. Februar	24162	8,30	227	106,44
22. Februar	24613	7,70	227	108,42
23. Februar	25412	4,60	237	107,22
24. Februar	25227	5,80	232	108,73
25. Februar	24578	6,50	227	108,27
26. Februar	21174	7,40	191	110,85
27. Februar	21495	8,90	204	105,36
28. Februar	23695	7,20	219	108,19
<b>Ukupno</b>	<b>1183715,9</b>	<b>5,56</b>	<b>10825</b>	<b>109,04</b>

U Gradskoj toplani u Doboju kao energent za proizvodnju toplotne energije u sezoni 2013/14. korišćen je ugalj, a u tabeli 3. je prikazana potrošnja uglja i proizvodnja toplotne energije za posmatrani period 15. januar-28. februar.



Tabela 3. Podaci o potrošnji uglja i proizvodnji toplotne energije za posmatrani period u sezoni 2013/14.

Dan/Mjesec	Potrosnja uglja ( u hiljadama kg)	Proizvodnja (MW/h)
15. Januar	212	423
16. Januar	231	460
17. Januar	196	388
18. Januar	149	297
19. Januar	151	300
20. Januar	155	307
21. Januar	193	383
22. Januar	190	377
23. Januar	214	425
24. Januar	237	471
25. Januar	274	544
26. Januar	305	606
27. Januar	297	591
28. Januar	285	567
29. Januar	286	568
30. Januar	265	528
31. Januar	250	497
1. Februar	270	537
2. Februar	260	512
3. Februar	265	522
4. Februar	272	536
5. Februar	255	502
6. Februar	235	463
7. Februar	174	344
8. Februar	185	364
9. Februar	162	320
10. Februar	200	394
11. Februar	117	228
12. Februar	210	415
13. Februar	197	389
14. Februar	226	446
15. Februar	196	386
16. Februar	151	297
17. Februar	176	348
18. Februar	201	396
19. Februar	153	302
20. Februar	207	408
21. Februar	196	387
22. Februar	193	382
23. Februar	227	447
24. Februar	221	435
25. Februar	185	366
26. Februar	182	359

27. Februar	181	359
28. Februar	181	358
<b>Ukupno</b>	<b>9568</b>	<b>18934</b>

U KP „Toplana“ Gradiška kao energent za proizvodnju toplotne energije u sezoni 2013/14. korišćena je biomasa, a u tabeli 4. je prikazana potrošnja biomase i proizvodnja toplotne energije za posmatrani period 15. januar-28. februar.

Tabela 4. Podaci o potrošnji biomase i proizvodnji toplotne energije za posmatrani period u sezoni 2013/14.

Dan/Mjesec	Potrosnja biomase (m <sup>3</sup> )	Prosječna vanjska dnevna temperatura (°C)	Proizvodnja (MW/h)
15. Januar	75,0	8,9	85,6
16. Januar	85,0	6,2	74,4
17. Januar	54,4	9,1	81,9
18. Januar	61,2	12,5	74,4
19. Januar	81,0	11,8	93,0
20. Januar	85,0	11,1	89,3
21. Januar	74,4	9,5	89,3
22. Januar	93,6	8,7	89,3
23. Januar	82,2	6,2	81,9
24. Januar	87,0	2,0	81,9
25. Januar	79,8	-3,6	119,1
26. Januar	55,2	-3,5	89,3
27. Januar	35,6	-3,2	89,3
28. Januar	103,8	-2,1	104,2
29. Januar	98,4	-1,8	104,2
30. Januar	102,0	1,2	104,2
31. Januar	100,0	3,1	96,8
1. Februar	98,0	2,1	111,7
2. Februar	120,0	2,2	107,9
3. Februar	68,0	1,9	93,0
4. Februar	100,0	1,8	107,9
5. Februar	112,0	3,0	104,2
6. Februar	79,8	3,0	100,4
7. Februar	78,2	5,8	89,3
8. Februar	55,0	7,0	89,3
9. Februar	50,4	7,2	89,3
10. Februar	64,8	6,5	81,9
11. Februar	103,8	10,1	89,3
12. Februar	98,4	5,4	93,0
13. Februar	102,0	5,4	93,0
14. Februar	104,4	4,8	89,3
15. Februar	75,0	6,2	89,3
16. Februar	85,2	10,5	91,2
17. Februar	54,4	7,9	88,5

18. Februar	61,2	6,8	95,3
19. Februar	81,0	8,9	85,2
20. Februar	85,2	6,8	82,1
21. Februar	74,4	7,6	90,7
22. Februar	93,6	7,5	88,5
23. Februar	82,2	4,8	90,5
24. Februar	87,0	5,6	87,8
25. Februar	79,0	6,1	90,6
26. Februar	55,0	7,4	92,2
27. Februar	35,6	8,6	89,3
28. Februar	31,2	7,4	89,2
<b>Ukupno</b>	<b>3942</b>	<b>5,97</b>	<b>4101</b>

## REZULTATI I DISKUSIJA

Na osnovu cijene energenata u posmatranom periodu, kao i količine energenata potrebnih za proizvodnju MW/h toplotne energije dokazana je prednost sa stanovišta ekonomskih parametara energenata biomase i uglja u odnosu na mazut, a takođe i sa ekološke strane biomasa je prihvatljivija u odnosu na druga dva posmatrana energenta.

Tabela 5. Uporedne cijene proizvedene toplotne energije na bazi mazuta, biomase i uglja

Energent	Cijene proizvedene toplotne energije, KM/MWh
Mazut	117,327
Biomasa	24,025
Ugalj	30,30

## ZAKLJUČCI

Proizvodnja toplotne energije sa ekološki prihvatljivim energentom (biomasa), predstavlja budućnost koju preferiraju sve modernije i naprednije zemlje i vjerovatno obaveza koja se nameće od strane relevantnih Evropskih institucija, a važna je i za poboljšanja uslova života, okruženja i većeg zapošljavanja radno sposobnog stanovništva u regionu.

Umjesto skupo plaćenog, ekološki opasnog energenta (mazuta) koji se dobija iz uvezene nafte, kotlovnica na biomasu bi obezbjedila jeftiniji i ekološki prihvatljiviji energent koji možemo radom naših trenutno nezaposlenih građana pribaviti iz bližeg okruženja.

Što se tiče uglja kao energenta, on je ekonomski prihvatljiv, ali ekološki ne zadovoljava potrebne parametre, jer je takođe fosilno gorivo kao i nafta (mazut).

Na osnovu analiza komparativnih vrijednosti ekonomskih parametara pokazano je da je za preduzeće AD „Toplana” Prijedor najisplativiji prelazak na energent biomasu, jer je ostanak na energentu mazutu u proizvodnju toplotne energije preskup i da je preduzeće vodilo u enormne finansijske gubitke koji su prijetili opstanku preduzeća, što je dijelom i realizovano u grejnoj 2015/16. sezoni.

## LITERATURA

1. D. Draškić, Industrijska primjena pripreme mineralnih sirovina, JJCS, Beograd, (1975), str. 23.
2. GEF-UNDP, Drvna biomasa za održivu budućnost, Projekat zapošljavanja i sigurnog snabdijevanja energijom korištenjem biomase u BiH, Sarajevo, 2009-2015.
3. D.D. Stojiljković, Perspektive korišćenja biomase i komunalnog otpada, Energija, ekonomija i ekologija, SANU, Beograd, (2013), str. 325-343.

## COMPARATIVE ADVANTAGES OF ECONOMIC PARAMETERS FOR DIFFERENT ENERGENTS FOR HEAT GENERATION IN DISTRICT HEATING SYSTEMS

Marko Knežević, Milorad Maksimović, Đorđe Vojinović \*

University of Banjaluka, Faculty of Technology

In this article comparison was made between use of different energent for heat generation in heating plants in Prijedor, Doboj and Gradiška, and presented comparative advantages of economic parameters for these energent for the observed period in heating season 2013/2014 as well as calculation of appropriate economic-energy balances from these heating plants. AD „Toplana“ Prijedor generates heat by combustion of crude oil (mazut), heating plant in Doboj by combustion of coal and KP „Toplana“ Gradiška by combustion of biomass.

From standpoint of price of generated heat energy, multiple benefits were confirmed by use of biomass and coal related to mazut as energent. Also, from environmental point of view, biomass is more acceptable in comparison with other two energent.

Key words: district heating, energents, economic parameters

## KORIŠĆENJE BIODIZELA KAO GORIVA KOD MOTORA SA UNUTRAŠNjim SAGOREVANJEM

**Stručni rad**

\*Vladan Mičić<sup>1</sup>, Milovan Jotanović<sup>1</sup>, Tamara Erceg<sup>2</sup>, Vesna Teofilović<sup>2</sup>, Ivan Ristić<sup>2</sup>, Nevena Vukić<sup>2</sup>, Jaroslava Budinski-Simendić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet Univerziteta u Istočnom Sarajevu, micicvladan@yahoo.com

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu

Cilj ovog rada je da se da pregled istraživanja mogućnosti korišćenja metil estara jestivog biljnog ulja i njegovih smeša sa dizel gorivom kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem bez njihove ikakve modifikacije. Biodizel iz biljnog ulja ima mogućnost da bude korišćen kao odgovarajuće alternativno gorivo i njegove osobine su slične dizel gorivu. U poređenju sa dizel gorivom biodizel ima i brojne prednosti. Obnovljiv je, netoksičan, biodegradabilan i ne povećava ukupan nivo CO<sub>2</sub> u atmosferi. Pregledom raspoložive literature ustanovljeno je da se sa korišćenjem metil estara jestivog biljnog ulja kao goriva u dizel motorima umesto petrol dizela redukuju štetne emisije izduvnih gasova (ugljendioksid, ugljovodonici, oksidi sumpora, čađ i ugljenmonoksid). U okviru rada daju se karakteristike i osobine ulja dobijenog iz semena kikirikija, sezama, uljane repice, gorušice, suncokreta, šafranike i nigera, kao i mogućnosti korišćenja sporednih proizvoda.

Ključne riječi: biljno ulje, gorivo, motori sa unutrašnjim sagorevanjem, obnovljivost

### UVOD

Nafta kao fosilno gori se s pravom može smatrati velikim darom prirode stanovništvu koje živi na zemlji. Ona je u proteklom periodu odigrala veoma važnu i veliku ulogu u razvoju industrije, transportnog sektora i poljoprivrede, pri čemu je imala a i dan danas ima ogroman značaj u zadovoljenju mnogih osnovnih potreba stanovništva. Iz godine u godinu tražnja za energijom u svetu rapidno raste što izaziva prekomerno korišćenje goriva uprkos ograničenoj raspoloživosti prirodnih resursa. Da bi nadomestili ovaj problem istraživači celoga sveta tragaju za alternativnim izvorima energije i alternativnim gorivima. Drugi veliki problem koji je povezan sa korišćenjem nafte kao goriva se ogleda u povećanju emisije polutanata. Na primer, tone dizela se sagorevaju u velikim gradovima svakodnevno što dovodi do povećanja emisije ugljendioksida, ugljovodonika, azotnih oksida i oksida sumpora (CO<sub>2</sub>, HC, NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>) kao i mnogih drugih neprijatnih gasova. Ovi zagađujući gasovi nepovoljno utiču na respiratorni i nervni sistem ljudskog organizma i izazivaju brojna kožna oboljenja. Oni negativno utiču i zdravlje životinja, kao i na biljke i drveće, [1, 2]. Jedna od ozbiljnih posledica emisije ovih polutanata je i nastajanje kiselih kiša. Ovi razlozi ukazuju da je potreba za iznalaženjem alternativnih goriva neizbežna.

Korišćenje biodizela kao alternativnog goriva može biti jedno od najboljih rešenja. Biodizel se veoma uspešno može dobiti iz suncokreta, palme, semena pamuka, uljane repice, soje, kikirikija. Biodizel je dovoljno kvalitetno gorivo koje se dobija procesom transesterifikacije biljnih ulja ali i masti i ulja životinjskog porekla. Po hemijskom sastavu biodizel je monoalkilni estar nižih alkohola i dugolančanih masnih kiselina porijeklom iz ulja ili masti biljnog ili životinjskog porekla. Različitost svojstava biodizela potiče od različite hemijske strukture masnih kiselina sadržanih u uljima ili mastima iz kojih je biodizel proizveden. Broj tih masnih kiselina je veliki i nađeno ih je preko 70.

Korišćenje biodizela kao goriva je gotovo staro kao i korišćenje dizel motora. Rudolf Dizel je

patentirao svoj motor 1892 godine i uveo tako prvi dizel motor koji je za svoj rad koristio biljno ulje. 1900 godine on je pokrenuo motor koristeći kao pogonsko gorivo ulje od kikirikija. 1912 godine dao je predviđanje da će u budućnosti biljno ulje biti gorivo od istog značaja i važnosti kao što je to trenutno dizel gorivo. 1940 godine u svetu su pronađene ogromne rezerve nafte, usled čega je njeno dobijanje, eksploatacija i prečišćavanje postalo lako i jeftino. 1970 godine monopol od strane nekoliko vodećih svetskih proizvođača nafte kao i političke okolnosti doveli su do nove situacije koja je zahtevala od inženjera i istraživača da iznađu alternativno i ekološki prihvatljivije gorivo. Tada se opet javio interes za korišćenjem biljnog ulja u dizel motorima i to iz različitih razloga uključujući političke, ekološke i ekonomske razloge. Ulje dobijeno iz semena biljki se filtrira i potom hemijski tretira u cilju smanjenja viskoziteta i poboljšanja sagorevanja i tečljivosti. Ovako dobijeno gorivo se može koristiti kao čisti biodizel (B100) ili u mešavini sa dizelom u bilo kom udelu. Rezultati koji su dobijeni korišćenjem mešavine dizela i biodizela u odnosu 80:20 (B20) kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem su se pokazali najboljim. Biodizel ima brojne prednosti u odnosu na dizel. Obnovljiv je, netoksičan i biodegradabilan. Spada u obnovljiva goriva (dobija se tretiranjem biljnog ulja sa metanolom ili etanolom tzv. procesom transesterifikacije) tako da je netoksičan i ne povećava ukupan nivo  $\text{CO}_2$  u atmosferi, [2]. U izduvnim gasovima koji nastaju sagorevanjem biodizela nema prisustva  $\text{SO}_x$  ali neznatno veća količina  $\text{NO}_x$  nastaje. Trenutno širom sveta naučnici i istraživači testiraju i ispituju brojne sirovine i dobijena biljna ulja kao što su suncokretovo ulje, ulje pamuka, ulje uljane repice, sojino ulje, palmينو ulje, metil estre ulja semena niger. U ovom radu daće se rezultati do kojih su došli neki naučnici i istraživači u svetu.

## PREGLED KORIŠĆENJA BIODIZELA

Konvencionalna fosilna goriva su i dalje glavni energetska izvor i pored stalnog porasta tražnje za energijom u svetu. Sa povećanjem tražnje za korišćenje fosilnih goriva povećava se pretnja po životnu sredinu jer sagorevanjem fosilnih goriva dolazi do emisije  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  i nastaju ukupne čestice. Ove emisije su glavni uzrok zagađenja vazduha.

Značaj korišćenja biogoriva pa samim tim i biodizela je naročito izražena u zemljama velikim uvoznicima nafte kao što su dve najmnogoljudnije države na svetu Kina i Indija. Njihova energetska sigurnost ostaće ranjiva sve dok alternativna goriva dobijena na osnovu domaćih obnovljivih sirovina ne zamene goriva na bazi naftnih derivata [3].

Američka agencija za zaštitu životne sredine (US Environmental Protection Agency) u izrađenoj studiji koja se odnosila na analizu cene goriva predviđa da će se do 2022 godine proizvodna cena obnovljivih goriva snižavati a cena sirove nafte rasti, tako da će se dostići stanje kada će obnovljiva goriva biti jeftinija od benzina i dizela čak u apsolutnom iznosu ne uzimajući u obzir nikakve subvencije od strane države. Ovo predviđanje je dobijeno na osnovu pretpostavke da će cena 1 barela sirove nafte iznositi 116 US dolara, umesto 50 dolara koliko je iznosila 2015 godine.

Zaghtevi za biodizelom u Indiji su 2011 i 2012 godine iznosili oko 3,6 miliona tona što je bilo posledica pozitivnih trendova u domaćoj automobilske industriji. Strategijska analiza o industriji biogoriva u Indiji pokazuje da se njeno tržište formiralo pre nego što se ušlo u konkurenciju sa globalnim proizvođačima. Korišćenje biogoriva će u zemljama u razvoju dovesti do ujednačenog razvoja poljoprivrede i ekonomije kao i do bolje ekološke zaštite okruženja pa je samim tim poželjno i za sve zemlje zapadnog Balkana, [3, 4].

Jin Lin Xuea sa grupom istraživača je izveo zaključak da biodizel dobijen iz obnovljivih i veoma često domaćih sirovina predstavlja sve značajniji izvor energije usled čega će on imati sve veći značaj i ulogu u obezbeđenju energije u sektoru transporta. Zbog ove činjenice se sve više i više istraživača u poslednjih 10 godina fokusira na performanse motora koji koriste biodizel kao i na njegovu emisiju, [1].

Rudolf Diesel- ov primarni model koji se sastojao od jednog gvozdenog cilindra visine 3 m sa

zamajcem kao njegovom osnovom testiran je prvi put u Augsburgu u Nemačkoj 10 avgusta 1893 godine gde je kao gorivo korišćeno ulje kikirikija. K. Arumugan sa grupom svojih istraživača je zaključio na osnovu eksperimentalnih rezultata da je viskozitet metil estra veći nego dizela. Toplota koja se dobija sagorevanjem biodizela je neznatno manja nego kod dizela. U poređenju emisije sadržaj CO<sub>2</sub> i ugljovodonika je niži kod biodizela dok je sadržaj NO<sub>x</sub> oksida neznatno veći, [2].

Jalpesh Solanki je sa grupom svojih saradnika zabeležio u pogledu emisije čestica da je ona veća kod biodizela nego kod dizel goriva. Metil estri biljnog ulja imaju performanse kompatibilne sa dizel gorivom. Korišćenjem biodizela kao goriva kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem umesto fosilnih goriva smanjuje se negativan uticaj na okruženje, [3].

Salah Khanahmadzaden je sa svojim saradnicima našao sličnosti između osobina metil estra ulja šafranike i metil estra sojinog ulja pri čemu one zadovoljavaju standard ASTM D6751. Zbog ovih svojih osobina ulje šafranike može da se koristi kao podesna sirovina za biodizel, [9].

Surumarayakan i njegovi saradnici su u svojim istraživanjima došli do saznanja da metil estri ulja suncokreta imaju najvišu toplotnu moć, a metilestri palminog ulja najmanju specifičnu potrošnju goriva za biodizel dobijen iz različitih sirovina. Emisija NO<sub>x</sub> je najveća za metil estre suncokretovog ulja. Biodizel dobijen iz raznih sirovina beleži manje emisije CO, ugljovodonika i čađi u poređenju sa dizelom, [4].

Biodizel dobijen iz soje ima za oko 5,1% veću emisiju NO<sub>x</sub> u poređenju sa dizelom dok je sadržaj ukupnih čvrstih čestica, CO i ugljovodonika niži za 32,6%, 22% i 14,2% respektivno, [5, 6].

Rashid Ali i njegova grupa istraživača su zaključili da biodizel nema sumpora kao neželjenog elementa dok je u fosilnom dizelu (tzv. petro – dizelu) taj sadržaj i do 550 ppm. Odavde se vidi da je biodizel čisto ekološko gorivo i da se može smatrati tzv. ekološko zelenim gorivom zbog čega može zameniti dizel gorivo u budućnosti, [7].

Veoma zanimljiv eksperiment je izveden u jednom malom selu sa 75 stanovnika u Indijskoj državi Odisha oko 200 km severno od Viskakapatnam-a, gde je biodizel dobijan iz uzgajanih i požnjevenih semenki biljke niger koja sadrži ulje i kao takav korišćen za osvetljenje domaćinstava. Oni su koristili oko 450 litara čistog biodizela (100% biodizel) u pumpama koje su projektovane da koriste dizel gorivo i tako tokom vremenskog perioda od 3 godine transportovali preko 2 miliona litara vode. Niger biljka je rasla na zemljištu lokalne zajednice. Ulje se prevodilo u biodizel dok se uljna pogača koja je zaostajala kao čvrst ostatak koristila kao organsko đubrivo ili hrana za stoku u okviru date zajednice, [7].

Kalamkar S.S. je u svom istraživačkom radu naveo da je Indija jedan od najvećih svetskih proizvođača ulja iz semenki biljki pa takva proizvodnja zauzima važnu poziciju u Indijskoj ekonomiji. Procenjuje se da poljoprivredne kulture kikiriki, repica, soja, suncokret, šafranika, sezam, niger i lan koje se direktno koriste za dobijanje biodizela zauzimaju površinu od 23,44 miliona hektara sa godišnjom proizvodnjom od 25,14 miliona tona, [8].

Anil Kumar Rajvanshi sa svojim saradnicima je ukazao na veliki potencijal korišćenja poljoprivrednih kultura za dobijanje biogoriva u zemljama uvoznicima nafte. On je otkrio strategiju maksimalnog iskorišćenja datog poljoprivrednog zemljišta u cilju maksimalne proizvodnje bioenergije i ostvarivanja prihoda farmera, [9].

## PROIZVODNJA JESTIVOG ULJA

U zemljama u razvoju imaju se velika očekivanja u pogledu obezbeđenja viška sirovina koje se mogu koristiti za proizvodnju biodizela i bioetanol. Veoma je zanimljiv podatak da Indija trenutno oko 30 – 40% potreba za biljnim uljem obezbeđuje iz uvoza iako ima mogućnost i sposobnost da proizvede dovoljno biljnog ulja i to ne samo kao jestivo ulje već i za dobijanje biodizela. U toj državi proizvodnja ulja je porasla gotovo duplo u poslednjih 12 godina u periodu od 2000-2001 do 2012/13.

Tabela 1. Proizvodnja ulja u milionima tona  
Table 1. Production of oil in million tonnes

Tip ulja Oil tipe	2000/01	2007/08	2008/09	2009/10	2010/11	2011/12	2012/13
Kikirikijevo Groundnut	64,1	91,82	71,68	54,29	82,65	69,33	87,14
Sezamovo Sesamum	5,2	7,57	6,40	5,88	8,93	8,21	7,58
Niger Niger seed	1,1	1,1	1,17	1	1,08	1	0,87
Repicino Rape seed	41,9	58,34	72,01	66,08	81,79	67,76	81,93
Laneno Linseed	2	1,63	1,69	1,54	1,47	1,41	2,76
Šafranikino Safflower	2	2,25	1,89	1,79	1,5	1,21	2,79
Suncokretovo Sunflower	6,5	14,63	11,58	8,51	6,51	4,99	11,61
Sojino Soybean	52,8	109,6	99,05	99,65	127,3	122,8	126,1
<b>Ukupno Total</b>	<b>175,6</b>	<b>287,0</b>	<b>265,4</b>	<b>238,74</b>	<b>311,29</b>	<b>276,73</b>	<b>320,87</b>

Tabela 2. Udeo površine, proizvodnja i prinos kikirikija, soje, repice i suncokreta tokom 2010/11 i 2011/12 u ukupnoj proizvodnji ulja u Indiji

Table 2. Area, Production and Yield of Ground nut, Soybean, Rapeseed and Sunflower during 2010-11 and 2011-12 in India Production oil seed

Seme ulja Oil seed	2010-11			2011-12		
	Površina Area	Proizvodnja Production	Prinos Yield	Površina Area	Proizvodnja Production	Prinos Yield
Kikiriki Groundnut	5,31	6,93	1305	5,86	8,26	1411
Soja Soybean	10,18	2,68	1108	5,56	6,67	1200
Repica Rapeseed	5,92	6,78	1145	6,90	8,18	1185
Suncokret Sunflower	0,72	0,50	692	0,93	0,65	710

\*Površina, milioni hektara

\* Area, Million Hectares

Proizvodnja, milioni tona

Production, Million Tonnes

Prinos, kg/hektaru

Yield, kg/hectare

## VAŽNOST JESTIVOG ULJA

*Kikiriki* je u svetu četvrti najvažniji izvor jestivog ulja i treći najvažniji izvor biljnih proteina. Seme sadrži veoma kvalitetno jestivo ulje (približno 50%), lako varljive proteine (25%) i ugljovodonike (20%). Po svom sastavu ulja su uglavnom sastavljena od sledećih masnih kiselina: oleinska (52 – 60%), linoleinska (13 – 27%), palmitinska (6 – 9%) i stearinska (3 – 6%), [10].

*Sezam* je najbrže rastuća stabljika čije ulje sadržano u semenu može biti korišćeno za proizvodnju biodizela procesom transesterifikacije. Ove stabljike se gaje u mnogim delovima sveta. U semenu sezama ima 50 – 52 % ulja, 17 – 19 % proteina i 16 – 18 % ugljenih hidrata. Sastav masnih kiselina



u ulju je uglavnom sledeći: oleinska (32,7 – 53,9%), linoleinska (39,3 – 59%), palmitinska (8,3 – 10,9%) i stearinska (3,4 – 6,0%), [11].

*Stabljika gorušice (slačice)* je stabljika kod koje u semenu ima oko 40% ulja. Vlažnost ove stabljike je oko 0,02% i ona je visoko proteinska hrana za životinje. Ulje se sastoji od masnih kiselina sledećeg sadržaja: oleinska (64,1%), linoleinska (22,5%), palmitinska (3,5%) i stearinska (0,9%), [12].

*Suncokret* – je biljka kod koje je viskoznost sirovog suncokretovog ulja mnogo veća čak oko 15 puta u poređenju sa dizelom. Ipak posle procesa transesterifikacije ono postaje veoma slično dizelu. Suncokretovo ulje sadrži najviše oleinske kiseline (44%), linoleinske (10,7%), palmitinske (38,6%) i stearinske kiseline (4,6%), [12].

*Šafranika* – je biljka čije se ulje koje se sadrži u njenom semenu smatra sirovinom za proizvodnju biodizela. Sadržaj ulja u semenu šafranike je veoma visok (30%). Semenke šafranike imaju od 35 – 45 mas. % ulja. Ulje šafranike ima veoma mali sadržaj masnih kiselina (0,2 mas. %) od čega je najviše linoleinske kiseline (76,0%), a zatim slede oleinska (14,2%), palmitinska (6,9%) i stearinska kiselina (2,1%), [13].

*Niger* je biljka koja se sastoji od 85% poli-nezasićenih masnih kiselina, uglavnom su to linoleinska i oleinska kiselina. Zbog tih svojih osobina smatra se dobrim jestivim uljem. Ulje je blede žute boje i koristi se bez bilo kakve rafinacije. Niger sadrži od 37 do 43 % ulja. Dobro ga je koristiti za kuvanje i prženje. Nakon ekstrakcije uljna pogača sadrži 24 do 34 % proteina i 8 – 24 % sirovih vlakana, [19]. Ulje iz semenki nigera sadrži linoleinsku kiselinu kao primarnu masnu kiselinu (75 – 80%), palmitinsku i stearinsku kiselinu (7 – 8%) i oleinsku kiselinu (5 – 8%), [13].

## KORIŠĆENJE SPOREDNIH PRODUKATA

Nakon ekstrakcije ulja iz semenki, zaostala pogača koja se dobija kao sporedni produkt može biti skladištena i korišćena kao dodatak kod ishrane životinja. Ova pogača ne sadrži nikakve toksične supstance i sadrži više sirovih vlakana od većine ulja.

Još jedan sporedni proizvod koji se dobija u proizvodnji biodizela u značajnim količinama je glicerol i on nastaje tokom procesa transesterifikacije biljnog ulja i životinjskih masti. Industrijsko dobijanje biodizela stvorilo je višak glicerola kao sporednog produkta koji može imati višestruku primenu. Može se koristiti kao sirovina u proizvodnji poliuretana, poliestara, polietara i drugih materijala. Njegova primena je i u mazivima, materijalu za pakovanje, ambalažnom materijalu, u hrani, lekovima, kozmetici i duvanskim proizvodima. Skorašnja dobijanja propilen glikola iz glicerola predstavljaju zamenu za toksični etilen – glikol koji se koristio kao antifriz, [14].

## KARAKTERIZACIJA

Biodizel kao gorivo koje se dobija iz jestivih biljnih ulja zadovoljava performanse motora sa unutrašnjim sagorevanjem u potpunosti kao i fosilni dizel pri čemu je emisija gasova koji nastaju njegovim sagorevanjem a koji u značajnoj meri ugrožavaju životnu sredinu manja. Da bi biodizel mogao zameniti dizel gorivo moraju se zadovoljiti kriterijumi u pogledu kvaliteta paljenja, viskoznosti, toplotne vrednosti, temperature, saponifikacionog, jednog, kiselinskog i peroksidnog broja. Biodizel mora imati cetanski broj od 40 – 60. Zadovoljavajuće sagorevanje zahteva mogućnost samo-zapaljenja goriva kada se ono rasprši unutar kompresionog prostora. Dugo vreme paljenja nije prihvatljivo jer to izaziva lupanje motora.

*Viskoznost* isto tako igra veoma važnu ulogu u procesu sagorevanja goriva prilikom njegovog korišćenja. Suviše nizak viskozitet može voditi prekomernom curenju unutar pumpe s obzirom da pritisak unutar sistema dostiže neprihvatljiv nivo i to bi imalo uticaj na ubrizgavanje tokom sprej

atomizacije. Uticaj viskoznosti je kritičan pri maloj brzini ili malom opterećenju.

*Toplotna moć goriva* je još jedna od osobina biodizela i trebalo bi da bude dovoljno visoka za podesno sagorevanje.

*Tačka tečenja i tačka zamućenja* su važni za rad motora sa unutrašnjim sagorevanjem u zimskim uslovima. Za zadovoljavajući rad ove vrednosti trebalo bi da budu ispod tačke mržnjenja korišćenog ulja. Tačka paljenja je važna temperatura sa bezbedonosne tačke gledišta. Ova temperatura bi trebalo biti što je moguće veća. Uobičajene vrednosti za komercijalna biljna ulja kao gorivo kreću se u opsegu od 50 do 110°C. Smeša biodizel – dizel ne bi trebalo da smanji temperaturu paljenja.

*Saponifikacioni broj* se definiše kao masa kalijum hidroksida u miligramima potrebna da saponifikuje jedan gram ulja. Saponifikacioni broj je mera oksidacije tokom skladištenja i takođe ukazuje na pogoršanje kvaliteta ulja.

*Jodni broj* ukazuje na stepen nezasićenosti ulja, tj. prisustvo nezasićenih veza u molekulu. Definiše se kao masa joda koju apsorbuje uzorak pri utvrđenim uslovima definisanim standardom i izražava kao g J<sub>2</sub>/100 grama uzorka. Jodni broj je mera stepena nezasićenja, velika njegova vrednost ukazuje da je ulje sklono oksidaciji. Nezasićenost utiče na stabilnost ulja, i kao rezultat ima se pojava sklonosti ka degradaciji tokom njegovog skladištenja.

*Kiselinski broj* se definiše kao broj miligrama kalijum hidroksida zahtevanog da neutrališe slobodne kiseline prisutne u jednom gramu ulja. Kiselinski broj je mera sadržaja slobodnih masnih kiselina u ulju.

*Peroksidni broj* se izražava u miligramima kiseonika (vodonik peroksida) na 1000 grama ulja. To je mera koncentracije supstance koja oksidiše kalijum jodid u jod. Peroksidni broj je najčešće indikator oksidacije masti. Nerafinisana biljna ulja se karakterišu sa većim peroksidnim brojem u poređenju sa rafinisanim uljem, [14].

Neke od fizičko – hemijskih osobina metil estara biljnih ulja date su u tabeli 3.

Tabela 3. Fizičko - hemijske osobine metil estara biljnih ulja  
Table 3. The some phisico-chemical properties of methyl esters vegetable oil

Metil estar biljnog ulja Vegetable oil methyl ester	Kinematska viskoznost na 40°C, CSt Kinematic viscosity 40°C, CSt	Cetanski broj Cetane number	Toplotna moć (MJ/kg) Heating value (MJ/kg)	Tačka paljenja, °C Flash point, °C	Gustina, kg/m <sup>3</sup> Density, kg/m <sup>3</sup>
Kikiriki Ground nut	4,9	54	33,6	176	883
Seme repice Rape seed	4,2	55	32,8	170	882
Suncokret Sunflower	4,6	49	33,5	183	860
Soja Soybean	4,5	45	33,5	178	885
Sezam Sesame	3,73	42	43,54	142	884
Šafranika Safflower	4,27	47	40,06	173	880
Seme niger Niger seed	4,30	57	34	157	901
Petro dizel Petro Diesel	2,5	51	35,5	60 - 80	840

Ali A. Jazieet je sa svojim saradnicima zaključio u svom istraživačkom radu da su gustina, viskoznost, cetanski broj i gornja toplotna moć proizvedenog biodizela iz kikirikija i uljane repice pod optimizovanim uslovima bili slični sa petrol – dizelom. Jedan od njihovih zaključaka bio je da su tačka zamućenja i tačka filtrabilnosti proizvedenog biodizela bili nešto viši zbog čega su moguće poteškoće pri startu motora u hladnim uslovima i začepljenje filera. Oni su ustanovili da je

i stvaranje pepela više nego kod petrol dizela, [15, 16].

Najčešći metod korišćen da se prevaziđe ograničenje korišćenja biodizela (B100) se zove namešavanje. Mešanjem odnosno namešavanjem biodizela sa dizelom dobijaju se sledeće smeše B20 (20% biodizel), B5 (5% biodizel) i B1 (1% biodizel) čime se zadržavaju mnoge prednosti biodizela dok se prevazilaze neka ograničenja, [17, 18].

## ZAKLJUČAK

Stručni i naučni radovi o proizvodnji biodizela otkrivaju da proizvodnja biodizela uglavnom zahteva neku početnu finansijsku potporu od države u vidu subvencija da bi data proizvodnja bila održiva. Ipak gledano na duže vreme rezerve fosilnih goriva će se sve više i više smanjivati što će dovesti do porasta cene dizel goriva na tržištu. Svakako u cilju zaštite životne sredine i postizanja energetske održivosti trebaju sve države ohrabrivati korišćenje biodizela kao alternativnog goriva. Cena biodizela zavisi i od prinosa i iskorišćenosti stabljika koje sadrže ulje. Ukoliko se produktivnost poveća biodizel može imati nižu cenu pa njegova proizvodnja može biti rentabilna. Prednosti korišćenja biodizela dobijenog iz jestivog ulja u odnosu na fosilni dizel su obnovljivost, viša efikasnost sagorevanja, dobra mazivost, niska toksičnost, ekološke pogodnosti i biodegradabilnost.

Zastupljeno korišćenje biodizela kao goriva posebno u državama sa brojnom populacijom kao što su Kina i Indija osiguraće mnoge prednosti kao što su sprečavanje tzv. efekta staklene bašte na globalnom nivou, potporu poljoprivrednom razvoju kao i razvoju ruralnih područja. Države koje su uvoznici nafte će razvojem sopstvene proizvodnje smanjiti zavisnost od uvoza. Na taj način će zemlje u razvoju imati mogućnost da razvijaju svoju ekonomiju bez velike zavisnosti od uvoza.

U ovom radu se želelo ukazati na mogućnosti zamene petrol dizela sa metil estrom biljnog jestivog ulja, dati prikaz sirovina iz kojih se on može dobiti kao i izvršiti njihova karakterizacija. Ukazano je i na mogućnosti proizvodnje biodizela u budućnosti.

## LITERATURA

- [1] Xuea, J., Grift, T., E., Hansena, A., C. : Effect of biodisel on engine performances and emissions, University of Illinois at Urbana Champaign, USA (2004) pp. 67 - 81
- [2] Arumugamaet, K., et al. Methyl Esters of Vegetable Oil – Promising Alternate Fuel. International Journal of Applied Engineering Research, Volume 8, Number 15 (2013), 1765 – 1772
- [3] Solanki, J. and Agarwal, A. Study of Vegetable Oils and Their Effects on Diesel Engine Performance. International Journal of Scientific and Research Publications, Volume 2, Issue 10 (2004), 123 – 134
- [4] Khanahmadzadeh, S., Khanahmadzadeh, A., Phisico-Chemical Properties of Biodizel Produced from Safflower Oil. J. Basic Appl. Sci. Res., Volume 2, Issue 11 (2012), 11521 – 11525
- [5] Suryanarayanan, S., Janakiraman, V., Rao, G., Sampath, S., Comparative Study of the Performance and Emission Characteristics of Biodiesels from Different Vegetable Oils with Diesel. SAE Technical Paper (2008), 43 – 67
- [6] Renewable Fuel Standard Program, Regulatory Impact Analysis Assessment and Standards Division, Office of Transportation and Air Quality, US Environmental Protection Agency, EPA – 420-R-10-006, February (2010), 1013
- [7] Rashid, A., et al: Biodisel a renewable Alternate clean and Environment friendly fuel for Petrodiesel engines, Department of Mechanical Engineering, ZHCET; Aligarh Muslim University (1998) pp. 34 - 45
- [8] Kalamkar S.S., Prospect of Contract Farming in India in the Context of Globalisation. India

Journal of Agricultural Marketing, Vol. 20, No. 3 (2006), 25 – 42

[9] Rajvanshi, A., K., Singh, V., Nimbkar, N., Biofuels –Promise /prospects, National Oilseeds Conference, Hyderabad, 29 – 31 January 2007, pp. 23 - 45

[10] Yusuf, N., Sirajo, M., Synthesis of Biodiesel from Groundnut Oil under Varying operating Conditions., Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Volume 3, Issue 3 (2009), 1623 – 1629

[11] Betikul, E., Folorunsho T., Sesame methanolysis optimization of sesame (*Sesamum indicum*) oil to biodiesel and fuel quality characterization. International Journal of Energy and Environmental Engineering (2013), 4 – 9

[12] Gopinath, A., Puhan, S., Nagarajan, G., Effect of biodiesel structural configuration on its ignition quality. International Journal of Energy and Environment, Volume 1, Issue 2 (2010), 295 – 306

[13] Rakesh, S., Meeta, S., Khan, A., A., Biodiesel synthesis and process optimization. Elsevier, (2009), 4189 – 4192

[14] Hideki, F., Akihiko, K., Hideo, N., Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering (2001), 16 – 45

[15] Wakil, A., Ahmed, U., Rahman, H., Study on fuel properties of various vegetable oil available in Bangladesh and biodiesel production. International Journal of Mechanical Engineering, Volume 2, Issue 5 (2012), 34 – 67

[16] Jawalkar, A., Mahantesh, K., Jagadish, M., Merawade, M., Navindgi, M., C., Performance and Emission Characteristics of Mahua and Linseed Biodiesel Operated at Varying Injection Pressures on CI Engine. International Journal of Modern Engineering Research, Vol. 2, Issue 3. (2012), 1142 – 1149

[17] Jazie, A., A., Sinha, A., S., K., Pramanik, H.: Optimization of biodiesel production from peanut and rapeseed oils using response surface methodology. Banaras Hindu University, Varanasi, India (2005), p.p. 98 - 105

[18] Pandey, A., Parwani, A., Performance and Economic Analysis Biodiesel. International Journal on Emerging Technologies, Volume 5 (2014), 121 - 126

## USE OF BIODIESEL AS FUEL IN INTERNAL COMBUSTION ENGINES

\* Vladan Mičić<sup>1</sup>, Milovan Jotanović<sup>1</sup>, Tamara Erceg<sup>2</sup>, Vesna Teofilović<sup>2</sup>, Ivan Ristić<sup>2</sup>, Nevena Vukić<sup>2</sup>, Jaroslava Budinski-Simendić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology University of East Sarajevo, micicvladan@yahoo.com

<sup>2</sup>Faculty of Technology Novi Sad, University of Novi Sad

This paper is aimed at exploring the use of edible vegetable oil methyl esters and its blends with petro-diesel as fuel in internal combustion engines without any engine modifications. Biodiesel obtained from vegetable oil have potential to be considered as appropriate alternate fuel and possess the properties similar to that of diesel.

In comparison with petro – diesel biodiesel has many advantages. It is a renewable, non-toxic and biodegradable fuel. With review of the literature revealed that with the use of edible vegetable oil methyl esters as fuel in diesel engines, harmful exhaust emissions (like CO<sub>2</sub>, HC, SO<sub>x</sub>, tar and CO) are reduced as compared to diesel engine. In the paper are shown characteristics and properties of edible oilseeds (groundnut, sesame, rapeseed and mustard, sunflower, safflower and niger) as and the possibility of using by product.

Key words: vegetable oil, fuel, internal combustion engines, renewable

# **POVEĆANJE ENERGETSKE EFIKASNOSTI PRIMENOM TOPLOTNIH PUMPI**

## **THE INCREASE OF ENERGY EFFICIENCY BY APPLICATION OF HEAT PUMPS**

**Stručni rad**

Jelena Pavličević<sup>1</sup>, Bojana Ikonić<sup>1</sup>, Zoltan Zavargo<sup>1</sup>, Oskar Bera<sup>1</sup>, Jaroslava Budinski-Simendić<sup>1</sup> i Ljiljana Tanasić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, Srbija

Email: jelenapavlicevic@gmail.com prodanic@tf.uns.ac.rs zzavargo@uns.ac.rs oskarbera@gmail.com  
jarkamer@gmail.com

<sup>2</sup> High Agricultural School of Vocational Studies, Šabac, Serbia

Email: ljiljana3101@open.telekom.rs

Stalan razvoj svetske ekonomije uticao je na smanjenje rezervi fosilnih goriva, a samim tim i na porast njihove cene. U cilju pronalaženja rešenja ovog problema i radi zaštite životne sredine, neophodno je koristiti nove tehnologije za primenu obnovljivih izvora energije. Značajnu ulogu u prelasku na obnovljive izvore energije ima toplotna pumpa, koja obezbeđuje efikasnije iskorišćenje obnovljivih izvora energije, kao i otpadne toplote. U zavisnosti od namene, uslova na mestu ugradnje i mogućnostima iskorišćenja energije iz okoline, u praksi se upotrebljavaju toplotne pumpe prilagođene raznim kombinacijama prenosa toplote kao što su vazduh-voda, voda-voda, zemlja-voda, vazduh-vazduh, voda-vazduh i zemlja-vazduh. Kako toplotna pumpa koristi električnu energiju za svoj rad, kombinacija toplotne pumpe sa fotonaponskim ćelijama, vetrogeneratorima ili nekim drugim oblikom obnovljivih izvora energije za dobijanje električne energije može dodatno da doprinese energetske efikasnosti i nezavisnosti. Radi procene efikasnosti toplotne pumpe, neophodno je pratiti njen godišnji radni učinak, tj. razliku proizvedene toplotne energije i utrošene električne energije (u proseku odnos utrošene struje i dobijene korisne toplote iznosi 1:4 ili 1:5).

**Ključne reči:** Toplotna pumpa, energetska efikasnost, energija, životna sredina

### **UVOD**

Intenzivan razvoj društva u svetu poslednjih 200 godina zasnovan je na fosilnim gorivima (uglju, nafti i zemnom gasu). Tada su fosilna goriva korišćena u različite svrhe jer su bila jeftina. U vreme kada se mislilo da su rezerve fosilnih goriva neiscrpne, razvijane su tehnologije koje su isključivo zasnovane na korišćenju tih goriva kao jedinom energetske izvoru. Međutim, stalan razvoj svetske ekonomije, usled velike potražnje za obnovljivim izvorima energije, uticao je na osiromašenje njihovih rezervi i na zagađenje životne sredine [1]. Kako bi se rešio problem, istraživanja su usmerena na razvijanje alternativnih energetske izvora, kao i na poboljšanje energetske efikasnosti opreme koja koristi fosilna goriva. Nemoguće je potpuno zameniti fosilna goriva, pa zato racionalno korišćenje obnovljivih izvora energije i prelazak na obnovljive izvore energije predstavlja pravi put. Evropa teži da smanji energetske zavisnost i pokušava da poveća svoju proizvodnju energije, a jedina mogućnost je znatno povećanje udela obnovljivih izvora energije u ukupnom energetske bilansu. Direktiva o obnovljivim izvorima energije je, u Evropskom parlamentu 17. decembra 2008. godine, ustanovila zajednički okvir za unapređenje energije iz obnovljivih izvora, određujući obavezne nacionalne udele obnovljive energije u ukupnoj potrošnji energije, kao i udeo energije iz obnovljivih izvora u transportu. Evropska unija ima strategiju da upotreba obnovljivih izvora energije u ukupnoj potrošnji energije u Evropi do 2020.

godine bude 20% [2,3]. Značajnu ulogu u prelasku na obnovljive izvore energije ima toplotna pumpa, koja obezbeđuje efikasnije iskorišćenje obnovljivih izvora energije, kao i otpadne toplote. Energetska efikasnost bi se mogla značajno povećati kada bi se proces transformacije goriva mogao „približiti“ mestu gde je energija potrebna, kako bi se toplota oslobođena prilikom sagorevanja goriva mogla efikasno upotrebiti [4]. Emisija CO<sub>2</sub> u atmosferu je čak četiri puta manja prilikom korišćenja toplotnih pumpi na gasni pogon u odnosu na grejanje električnom energijom, a 40% manja u odnosu na grejanje kotlom na gas [5]. Upotreba toplotnih pumpi omogućuje ekonomski i ekološki benefit i veliki broj istraživanja se bavi aspektima njihove primene u različitim industrijama, kao i za potrebe grejanja i hlađenja [6]. Toplotna pumpa, preko prenosnog medijuma i kompresora, toplotnu energiju iz okoline (toplotni izvor), sa nižeg temperaturnog nivoa podiže na viši temperaturni nivo (toplotni ponor), trošeći pri tome rad. Ona predstavlja sistem pretvaranja rada u toplotu. Ideju o korišćenju toplotne pumpe, kao posrednika u ostvarivanju određenog stepena rekuperacije energije dao je još Lord W.T. Kelvin (1852) [7, 8]. Kao toplotni izvor niže temperature, može se upotrebiti obnovljiva energija (vazduh, voda ili zemlja) ili otpadna toplota, a kao toplotni ponor kome predaje korisnu toplotnu energiju više temperature su sistemi centralnog ili podnog grejanja, vazduh u prostoriji ili rezervoari tople vode [7]. Za razliku od toplotne pumpe, toplotna mašina je uređaj koji toplotnu energiju pretvara u mehanički rad (npr. parne turbine, SUS motori...). Toplotne pumpe se već nalaze svuda oko nas (klima uređaji, frižideri, itd.), koji rade sa suprotnim smerom, odnosno, vazduhu u zatvorenom prostoru oduzimaju toplotu i oslobađaju je u okolni vazduh [7]. Osnovna karakteristika toplotne pumpe je da se za 1 kW utrošene električne energije dobije do 6 kW toplotne energije. To praktično znači da je grejanje ili hlađenje objekta uz pomoć toplotne pumpe jeftinije za 75% u odnosu na bilo koji drugi energent (gas, ugalj, drva ili električna energija) [1]. U Tabeli 1 su sumirane osnovne karakteristike toplotnih pumpi.

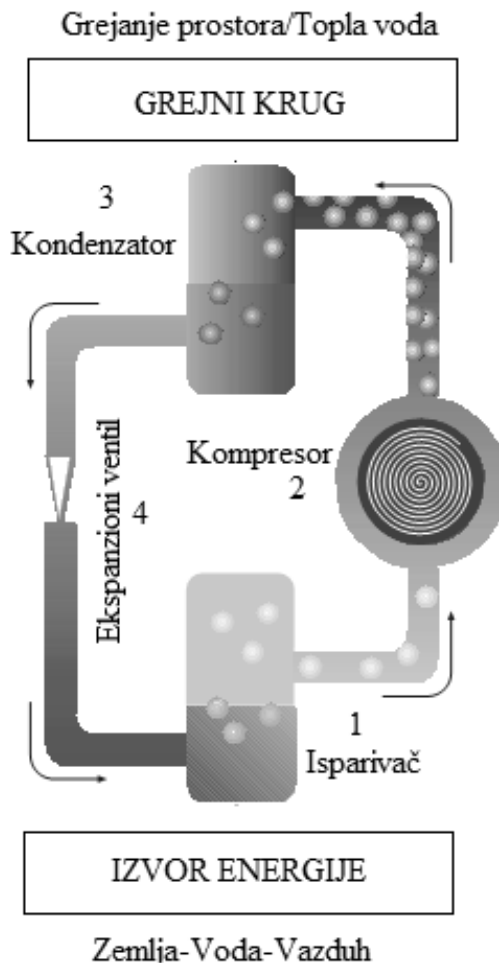
Tabela 1. Prednosti i nedostaci toplotnih pumpi [1].  
Table 1. Advantages and disadvantages of heat pumps [1].

Prednosti/Advantages:	Nedostaci/Disadvantages:
Zauzimaju malo mesta, poput hladnjaka	Za ekonomičnost je potrebna dobra izolacija kuće
Ne treba im nikakav rezervoar goriva	Visoki investicioni troškovi
U primeni su bezopasne	Za zagrevanje veće količine potrošne vode bi trebalo osigurati dodatno neki sistem (npr. grejač, dogrevanje, itd.)
Potpuno su automatizovane	Velika površina ili dubina tla za sistem cevi
Dugo traju	
Niski pogonski troškovi	
Superiorne u pogledu zaštite životne sredine	
Mogu se primeniti i za hlađenje prostora	

Toplotne pumpe su toplotne mašine kojima se energija iz jedne sredine može transportovati u drugu. U transport je potrebno utrošiti energiju tj. rad. Energija uložena u transport nekoliko puta je manja od prenešene energije. Odnos prenešene i uložene energije je mera efikasnosti toplotne pumpe *COP* (coefficient of performance).

Princip rada toplotne pumpe zasniva se na zatvorenom, kružnom termodinamičkom ciklusu. Toplota se uzima ili bolje reći oduzima sa toplotnog izvora putem medijuma (rashladnog sredstva) koji na primarnoj strani na niskom pritisku u tečnoj fazi dolazi u isparivač, i isparava na temperaturi nižoj od temperature okoline. Paru rashladnog sredstva usisava kompresor, pritom rashladnom sredstvu raste pritisak i temperatura. Para zatim dolazi na sekundarni deo toplotne pumpe, kondenzator, koji se nalazi u toplotnom ponoru. Temperatura toplotnog ponora je niža od

temperature kondenzacije. U kondenzatoru rashladno sredstvo kondenzuje i predaje toplotu toplotnom ponoru. Nakon toga, rashladno sredstvo se preko ekspanzionog ventila na niskom pritisku ponovo vraća u isparivač i ciklus se ponavlja [7] (Slika 1).



Slika 1. Princip rada toplotne pumpe.  
Figure 1. Principles of work of heat pump

## PRIMENA TOPLOTNIH PUMPI ZA GREJANJE I HLAĐENJE

Toplotne pumpe su rashladni uređaji koji rade po levokretnom ciklusu, i kod njih se toplota kondenzacije (koja je kod rashladnih mašina termodinamički beskorisna toplota koja se odvodi u okolinu) koristi za zagrevanje objekta, a toplota potrebna za isparavanje rashladnog fluida se oduzima od okoline (koja se kod rashladne mašine oduzima od hlađenog prostora). Toplotna pumpa je u mnogim evropskim zemljama integralni deo kuće, i najviše se koristi na taj način u Švedskog, gde su primenjeni modeli zasnovani na preduslovima da je kuća dobro izolovana, da postoji podno grejanja i kontrolisan sistem prozračivanja [9,10].

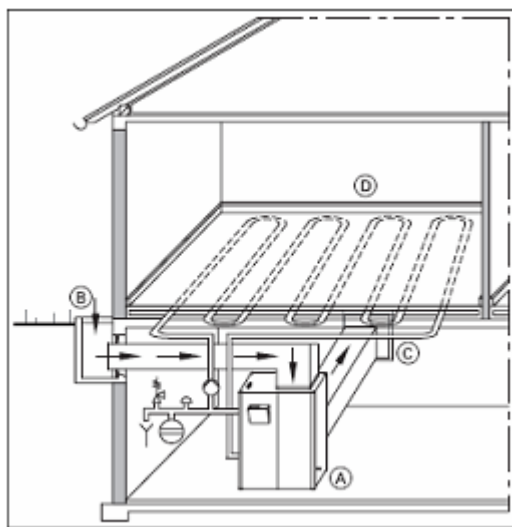
Klimatski uslovi u Srbiji su idealni za primenu toplotnih pumpi. Pumpe u zimskom periodu rade u režimu grejanja, a ljeti u režimu hlađenja. Time se izbegava investicija u dodatnu opremu za hlađenje. Primenom toplotnih pumpi troškovi za grejanje se smanjuju od 3 do 4 puta. Ukoliko se toplotne pumpe koriste u kombinaciji sa podnim i zidnim grejanjem, ostvaruje se termoakumulacioni efekat. Na taj način je omogućeno da se u velikom delu grejne sezone koristi električna energija po noćnoj tarifi čime se cena grejanja smanjuje još 3 do 5 puta. Grejanje pomoću toplotnih pumpi je jeftinije 9 do 16 puta u poređenju sa ekvivalentnim grejanjem na fosilna goriva,



drvo ili električnu energiju u klasičnim kotlovima [10].

Za postrojenje toplotne pumpe od najvećeg su značaja svojstva toplotnog izvora. Kao niskotemperaturni toplotni izvori koriste se voda (rečna, jezerska, morska i podzemna), vazduh, otpadna toplota, Sunce ili se isparivač zakopava u zemlju, pri čemu zemlja predstavlja izvor toplote. U odnosu na izvor toplote, razlikuju se tri tipa toplotnih pumpi: zemlja - voda toplotne pumpe, voda - voda toplotne pumpe i vazduh - voda toplotne pumpe. Da bi se osigurao ekonomičan rad toplotne pumpe, toplotni izvor bi trebalo da osigura potrebnu količinu toplote u svako doba i na što višoj temperaturi i troškovi za priključenje toplotnog izvora na toplotnu pumpu bi trebalo da budu što niži.

Vazduh kao izvor toplote toplotne pumpe (slika 2) je jako povoljan sa aspekta raspoloživosti i pristupačnosti [7].



Slika 2. Korišćenje vazduha kao izvora toplote [7].

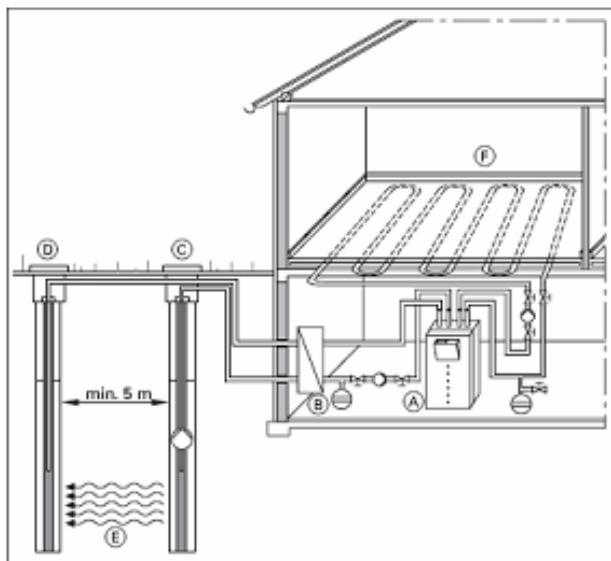
Figure 2. Using air as heat source [7].

Orebrani razmenjivač toplote sa prinudnom cirkulacijom vazduha koristi se za razmenu toplote između vazduha i rashladnog fluida. Razlika temperature spoljnog vazduha, kao izvora toplote i rashladnog fluida kreće se od 6 do 10°C. Kod izbora ovakve izvedbe toplotne pumpe, potrebno je voditi računa o sledeće dve stvari: temperaturi spoljnog vazduha za posmatranu lokaciju i stvaranju inja i leda na orebranim sekcijama isparivača. Loša strana vazduha kao izvora toplote su varijacije njegove temperature, što znatno utiče na koeficijent grejanja. Snižavanjem temperature okoline smanjuje se i grejni učinak toplotne pumpe. Ovi uređaji se ne dimenzionišu na puno opterećenje, odnosno za najnepovoljniju radnu tačku, jer bi u najvećem delu godine sistem bio predimenzionisan. Hlađenjem vazduha za 6 do 8 °C dobijaju se optimalni odnosi između: količine vazduha, veličine ventilatora, veličine isparivača i koeficijenta grejanja.

Nove generacije toplotnih pumpi vazduh-voda sa DC inverterskim kompresorima moderne konstrukcije su u stanju da u dobroj meri ublaže nepovoljne, nestacionarne uslove toplotnog izvora spoljašnjeg vazduha. Ovakve pumpe sada imaju garantovane parametre rada i na temperaturama od -20 °C. Kako je vrednost *COP*-a promenljiva u toku grejne sezone u zavisnosti od spoljne temperature, kao precizniji pokazatelj efikasnosti uređaja sa vazduhom grejanim isparivačem je uveden novi koeficijent, *SCOP* (S od seasonal), koji predstavlja srednji godišnji *COP* za celu grejnu sezonu. Kriterijum ocenjivanja efikasnosti po evropskoj regulativi uzima u obzir broj sati rada uređaja na određenim temperaturama tokom grejnog perioda u zavisnosti od klimatske zone. Vrednosti *SCOP*-a modernih toplotnih pumpi se kreću u rasponu od 3,8-4,2 [1, 7].

Nadzemne vode kao izvor toplote u mnogim slučajevima su pristupačne i jeftine za primenu i mogu

se koristiti pri temperaturama višim od 4°C. Temperaturna razlika vode ohlađene u isparivaču ne bi trebalo da bude manja od 4°C. Korišćenje toplotne pumpe sa ovakvim izvorima toplote ekonomski je opravdano kod spoljnih temperatura iznad granice od 0°C. U Srbiji su najrasprostranjenije toplotne pumpe tipa voda-voda (bunarske) [11]. Podzemne vode kao izvor toplote su povoljne za primenu zbog visoke i relativno ujednačene temperature, koja u većini slučajeva iznosi između 8 i 12 °C, što zavisi od dubine sa koje se crpi (slika 3). Za crpljenje podzemne vode potrebni su: jedan napojni bunar odgovarajuće zapremine (0,18 m<sup>3</sup>/h vode za svaki kW instalisane snage grejanja) i odgovarajuće dubine (25-30 m za Vojvodinu), dva upojna bunara koji pothlađenu vodu vraćaju nazad u zemlju na istu dubinu i bunarska pumpa koja obezbeđuje cirkulaciju kroz isparivač toplotne pumpe. Stvarni *COP* kod ovog tipa pumpi iznosi 4,01 [10].



Slika 3. Usisni i ponirajući bunar za iskorišćenje vode kao izvora toplote [5].

Figure 3. Vacuum and ... well for using water as heat source [5].

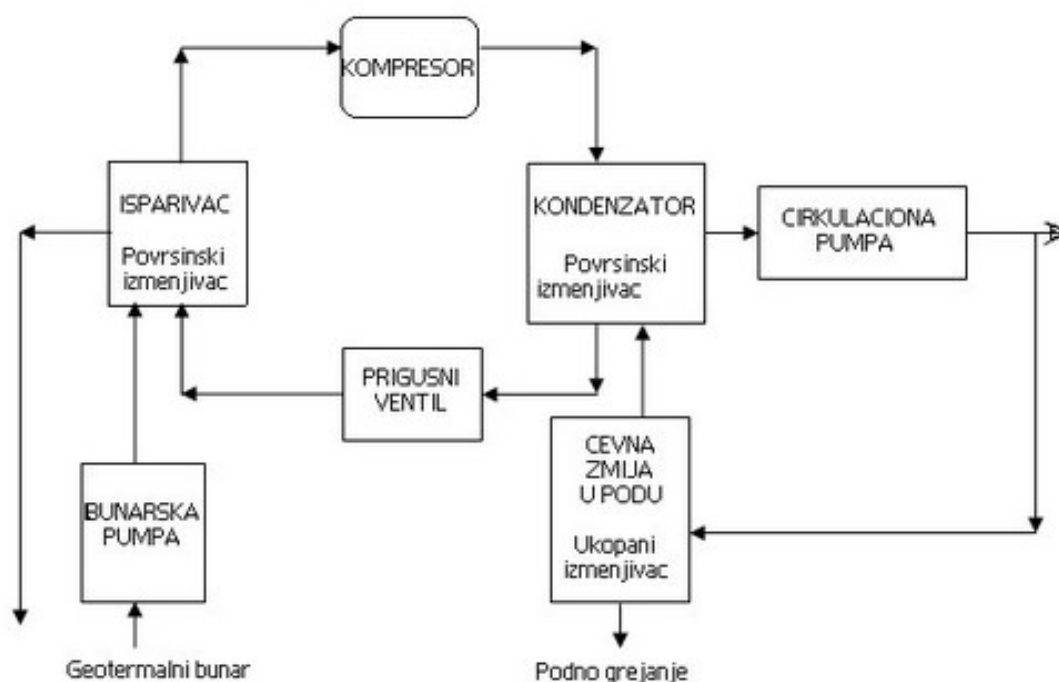
Zemlja kao izvor toplote predstavlja ogroman toplotni izvor koji se može koristiti kako za grejanje, tako i za hlađenje prostora. Iako se hlađenje može ostvariti neposrednim korišćenjem razmenjivača toplote u tlu, u svrhu grejanja je po pravilu potrebno upotrebiti toplotnu pumpu. Glavna prednost zemlje kao izvora ili ponora toplote je u relativno konstantnoj temperaturi već na dubini od 2 m (od 7 do 13°C), koja omogućuje optimalan rad, bez dnevnih i sezonskih varijacija. Obimni građevinski radovi, postavljanje kolektora ili sonde za toplotnu pumpu tipa zemlja-voda iziskuju velika novčana ulaganja. Zbog visoke cene instalacije i prostornog zahteva, ove toplotne pumpe nemaju veliku primenu, bez obzira na njihovu visoku efikasnost u radu.

### PRIMENA TOPLOTNIH PUMPI ZA ISKORIŠĆENJE GEOTERMALNE ENERGIJE

Pojam "geotermalna energija" se često pogrešno odnosi samo na hidrogeotermalnu energiju, tj. na izvore tople vode ili na bušotine sa toplom vodom temperature veće od 40°C. Ustaljeno je mišljenje da hladnije vode nisu geotermalne i da zbog toga nisu pogodne za korišćenje za grejanje. Korišćenje niskotemperaturne geotermalne energije pomoću toplotnih pumpi za zagrevanje i hlađenje stambenog i poslovnog prostora postalo je imperativ danas kada se planira smanjenje energetske zavisnosti i smanjenje emisije ugljendioksida. Procenjena snaga svih bušotina u Srbiji je oko 160 MW [1, 11], a instalacijom samo 20000 toplotnih pumpi kapaciteta 20 kW moguće je iz zemlje preuzeti snagu od 300 MW.

Na slici 4 dat je primer toplotne pumpe koja funkcioniše kao rashladni uređaj koji je u stanju da

eksploatiše toplotnu energiju zemlje. 65-75 % od stvorene toplotne energije za grejanje, toplotna pumpa crpi iz zemlje, a ostatak toplote 35-25 % se stvara korišćenjem električne energije za pokretanje elektromotora kompresora, bunarske i cirkulacione pumpe. Iz bunara u toplotnu pumpu bunarska pumpa transportuje toplotnu energiju posredstvom podzemne vode. Podzemna voda ima temperaturu od 13-14°C, a toplotna pumpa je u stanju da od ove relativno hladne vode oduzme toplotnu energiju, ohladivši je na 6-10°C [10]. Sa ovog relativno hladnog nivoa, korišćenjem električne energije kompresor podiže nivo toplotne energije na željeni stepen, od 25-50°C. Tako stvorenu toplotnu energiju kružno strućeća voda transportuje u grejna tela. Cirkulaciona pumpa vrti grejnu vodu. Veća je ušteda ako grejna tela imaju veću površinu, tada i sa hladnijom grejnom vodom se postiže željena temperatura u prostoru koji se greje, a toplotna pumpa ekonomičnije radi. Primena radijatora je moguća, ali zahteva ugradnju više rebara. Postoje celishodna rešenja za primenu podnog, visinskog, plafonskog ili zidnog grejanja. Kod dobro izvedenog podnog grejanja temperatura polazne grejne vode nikada ne prelazi 35°C [12].



Slika 2. Šematski prikaz jedne geotermalne toplotne pumpe koja funkcioniše kao rashladni uređaj koji je u stanju da eksploatiše toplotnu energiju zemlje [9].

Figure 2. Scheme of geothermal pump which works as a cooler that is capable to exploit soil heat energy [9].

### PROJEKTOVANJE I DIMENZIONISANJE SISTEMA TOPLOTNE PUMPE ZA POTREBE GREJANJA I HLAĐENJA OBJEKTA

Pravilno dimenzionisanje i proračun sistema toplotne pumpe su preduslovi za dugotrajan, efikasan i zadovoljavajuć rad. Ovo se odnosi kako na izvor toplote, toplotnu pumpu, ali i na toplotni ponor. Najčešći problemi koji se javljaju u vezi sa toplotnim pumpama, zasnivaju se na pogrešnom dimenzionisanju na strani izvora toplote ili na strani toplotnog ponora [10]. Radi adekvatnog odabira toplotne pumpe za obezbeđivanje dovoljne količine energije za grejanje, projektovanje bi trebalo da se vrši za najnepovoljnije uslove, jer gubici toplote zavise od spoljašnjih faktora (klimatskih i meteorološki uslova), kao i od same konstrukcije objekta. Prilikom određivanja potrebne snage grejanja, neophodno je i obratiti pažnju na individualne navike potrošača, kao i na broj osoba

i zahtevane temperature u prostorijama ili objektima [6]. Takođe, potrebno je razmotriti primenu toplotne pumpe u kombinaciji sa grejnim telima. Grejna tela bi trebalo dimenzionisati tako da tražena snaga grejanja može da bude postignuta već pri temperaturama razvoda od 45 °C.

Godišnja potrebna energija za hlađenje,  $Q_{hl, god}$ , može se izračunati na osnovu jednačine 1., primenom standarda SRPS EN ISO 13790 [6]:

$$Q_{hl, god} = Q_u + Q_{zr} - \eta_g (Q_t + Q_v) \quad [\text{kWh}] \quad (1)$$

Gde je  $Q_{hl, god}$  - količina potrebne energije za hlađenje na godišnjem nivou,  $Q_u$  - godišnja količina toplote od unutrašnjih dobitaka toplote,  $Q_{zr}$  - godišnja količina toplote koja potiče od sunčevog zračenja,  $\eta_g$  - stepen iskorišćenja gubitaka toplote za hlađenje,  $Q_t$  - godišnja količina toplote usled transmisijih gubitaka i  $Q_v$  - godišnja količina toplote usled ventilacionih gubitaka.

Potrebna godišnja energija za hlađenje predstavlja količinu toplote koju bi tokom letnjeg perioda trebalo odvesti iz zgrade kako bi se održavala željena temperatura unutrašnjeg vazduha [8,]. Za razliku od zimskog perioda, tokom leta je značajno više izražena nestacionarnost razmene toplote sa okolinom, pa je od velike važnosti uzeti pravilno u obzir akumulaciona svojstva zgrade kroz odgovarajuće dinamičke parametre.

### PRIMENA TOPLOTNIH PUMPI U INDUSTRIJI

Primena toplotnih pumpi u industriji pruža osobenosti i na strani toplotnog izvora, a i na strani toplotnog ponora, čija je veza obično u sklopu industrijskog pogona. To znači da je toplotni izvor deo tehnološkog procesa iz koga treba odvoditi toplotu, a toplotni ponor deo istog procesa kome treba dovoditi energiju. Posrednici između njih mogu biti fluidi, a i same radne materije tehnološkog procesa (voda, vazduh - najčešće) [13]. U industriji, kompresorske toplotne pumpe mogu naći primenu za:

- pretvaranje otpadne toplote tehnološkog procesa u toplotnu energiju, neophodnu za pripremu procesa ili njegovo odvijanje;
- korišćenje latentne toplote kao dela procesa destilacije ili koncentracije;
- sušenje vlažnih materijala i
- primenu otpadne toplote za grejanje prostorija industrijskog postrojenja [1].

U tehnološkim procesima prerade ili proizvodnje, javlja se potreba za dovođenjem ili odvođenjem toplote, i tu namenu može zadovoljiti toplotna pumpa koja može obezbediti toplotnu energiju niskotemperaturnog nivoa. Toplotnom pumpom se ne može dobiti visokotemperaturna energija koju stvaraju na primer kotlovska postrojenja, ali će se stvarati toplotna energija do 120 °C.

Povezivanje procesa hlađenja i grejanja toplotnim pumpama ima ekonomskog i tehničkog smisla samo u određenim slučajevima. U tehnološkom procesu mora postojati vremenska i temperaturna usaglašenost između potreba za hlađenjem i grejanjem. To znači da se hlađenjem, koje se obično ostvaruje radnom materijom u temperaturnom opsegu od 0 do 50 °C, obezbeđuje grejanje, do 120 °C. Temperatura grejanja u tehnološkom procesu može biti i viša od 120 °C, ali da bi se upotrebila toplotna pumpa, mora postojati mogućnost zagrevanja u dva koraka: u prvom najviše do 120 °C pomoću toplote pumpe, a u drugom, visokotemperaturnom energijom koju stvaraju klasični izvori toplote [1].

Zbog svega pomenutog, toplotne pumpe nalaze široku primenu u raznim hemijskim i prehrambenim industrijama. Njihova primena je veoma značajna u proizvodnji sumporne kiseline, čijim se hlađenjem oslobađa velika količina toplote, koja se može dalje upotrebiti. Takođe, u kožarskoj i tekstilnoj industriji se troši velika količina vode [1, 13-16]. U ovim industrijama, ispušta se sva voda iz procesa kao otpadna, sa temperaturama preko 35 °C, a iskorišćenjem toplote iz ove vode može se obezbediti najmanje 40% ukupnih potreba. Toplotne pumpe nalaze veliku potencijalnu primenu i u prehrambenoj industriji, naročito u industriji prerade mleka i mlečnih proizvoda, gde se

troši velika količina vode različitih temperatura. Količina otpadne vode je veoma velika, ali nažalost, mali je potencijal iskorišćenja toplote iz pomenutih otpadnih voda, koja bi mogla da služi i za hlađenje i za grejanje mleka, kao i za pranje opreme pre i posle prerade. Primena toplotne pumpe u poljoprivredi počela je sa korišćenjem raznih uređaja za grejanje [13]. Poslednja istraživanja u svetu i razvoj savremenih tehnologija rezultirali su i njenom primenom u oblasti sušenja. Energetski efikasne tehnologije sušenja su svakodnevno aktuelna tema, što potvrđuje i obimna literatura koja je usko povezana sa sušenjem, projektovanjem i izgradnjom sušara, psihrometrijom i energetskim aspektima sušenja [17-20].

## ZAKLJUČAK

U cilju pronalaženja rešenja problema nastalih smanjenjem rezervi fosilnih goriva, njihove visoke cene, i radi zaštite životne sredine, neophodno je koristiti savremene tehnologije za primenu obnovljivih izvora energije, kako za grejanje i hlađenje, tako i u različitim industrijskim procesima. Značajnu ulogu u prelasku na obnovljive izvore energije ima toplotna pumpa, koja obezbeđuje efikasnije iskorišćenje obnovljivih izvora energije, kao i otpadne toplote. Da bi primena tehnologije toplotne pumpe za grejanje i hlađenje postigla veću rasprostranjenost, potrebno je kontinualno ulagati napore usmerene ka daljem poboljšanju i tehničkom usavršavanju samih uređaja i stimulaciji tržišta. Zato je potrebno doneti nacionalne programe istraživanja, razvoja, demonstracije i informisanja i promocije upotrebe toplotne pumpe, u cilju upotrebe obnovljivih izvora i postizanja energetske efikasnosti. Primena toplotnih pumpi u različitim industrijskim postrojenjima je veoma značajna, kako sa ekonomskog, tako i sa ekološkog aspekta, jer omogućava iskorišćenje otpadne toplote i utiče na povećanje energetske efikasnosti tehnoloških procesa.

## ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (projekat III 45022).

## LITERATURA

1. Šamšalović S. Toplotna pumpa: tehnologija održive proizvodnje energije, Savez mašinskih i elektrotehničkih inženjera i tehničara Srbije (SMEITS), Beograd (2009), str. 98.
2. European heat pump association, European Heat Pump Statistics – Action Plan (Online). Dostupno na: [http://www.ehpa.org/uploads/media/EHPA\\_Action\\_Plan.pdf](http://www.ehpa.org/uploads/media/EHPA_Action_Plan.pdf), 20.06.2016.
3. Heat pumps – technology and environmental impact, European Heat Pump Association (Online). Dostupno na: [http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/about\\_ecolabel/reports/hp\\_tech\\_env\\_impact\\_aug2005.pdf](http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/about_ecolabel/reports/hp_tech_env_impact_aug2005.pdf), 08.06.2016.
4. Strategija razvoja energetike Republike Srbije do 2015. godine (Online). Dostupno na: <http://www.mre.gov.rs/doc/efikasnost-izvori/01%20Strategija%20razvoja%20energetike%20Republike%20Srbije%20do%202015%20godine.pdf>, 26.06.2016.
5. Dragović, Nj. i Vuković M. Multiaplikativni uticaj novih tehnologija proizvodnje energije iz geotermalnih resursa, Zbornik rezimea III Međunarodna konferencija o obnovljivim izvorima električne energije, Društvo za KGH, Beograd, Srbija, 15 i 16. oktobar, 2015.
6. Rashladni uređaji i toplotne pumpe (Online). Dostupno na: <http://aliquantum.rs/wp-content/uploads/2012/02/09-Rashladni-ure%C4%91aji.pdf>, 03.07.2016.

7. Heating and Cooling With a Heat Pump, Natural Resources Canada (Online). Dostupno na: <http://www.nrcan.gc.ca/sites/oeo.nrcan.gc.ca/files/pdf/publications/infosource/pub/home/heating-heat-pump/booklet.pdf>; 08.06.2016.
8. Home Heating and Cooling, Iowa Energy Center (Online). Dostupno na: <http://www.iowaenergycenter.org/wp-content/uploads/2012/03/HomeSeries2.pdf>, 12.06.2016.
9. Janković V. Geotermalna energija: kako istoristiti potencijal Srbije, Jefferson Institute, Beograd (2009).
10. Applications of water-to water heat pumps (Online). Dostupno na: <http://www.climatemaster.com/downloads/RP881.pdf>, 12.06.2016.
11. Tematski bilten Energetska efikasnost: Danas ulaganja, sutra profit (Online). Dostupno na: [http://www.ekapija.com/tematski\\_bilteni/data/pdf/tematski-bilten-energetika2.pdf](http://www.ekapija.com/tematski_bilteni/data/pdf/tematski-bilten-energetika2.pdf), 11.08.2016.
12. Šušteršič, V.: Geotermalna energija, Mašinski fakultet, Kragujevac (2009).
13. Primena toplotnih pumpi u povrtarstvu i domaćinstvu, Agrovizija (Online). Dostupno na [http://agrovizija.rs teme/obnovljivi\\_izvori.php?ucat=4&id=1358278310](http://agrovizija.rs teme/obnovljivi_izvori.php?ucat=4&id=1358278310), 03.07.2016.
14. Application of Industrial Heat Pumps, IETS (Online). Dostupno na: [http://izw-online.de/annex35/Daten/AN35\\_2-page-summary.pdf](http://izw-online.de/annex35/Daten/AN35_2-page-summary.pdf), 20.06.2016.
15. Industrial Heat Pumps for Steam and Fuel Savings (online). Dostupno na: [https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/tech\\_assistance/pdfs/heatpump.pdf](https://www1.eere.energy.gov/manufacturing/tech_assistance/pdfs/heatpump.pdf), 12.06.2016.
16. Kleefkens, O. i Spoelstra, S. R&D on Industrial Heat Pumps, ECN (Online). Dostupno na: <ftp://ftp.ecn.nl/pub/www/library/report/2014/m14039.pdf>, 12.06.2016.
17. Fu, C. i Gundersen T. A Novel Sensible Heat Pump Scheme for Industrial Heat Recovery. Industrial & Engineering Chemistry Research, 55 (2016), 967–977.
18. Compression heat pumps: in touch with heat pumps for industry and commerce, GEA Refrigeration Technologies (Online). Dostupno na: [http://www.gea.com/global/en/binaries/Ap\\_HeatPump\\_150dpi\\_A4Size\\_4C\\_US\\_tcm11-12226.pdf](http://www.gea.com/global/en/binaries/Ap_HeatPump_150dpi_A4Size_4C_US_tcm11-12226.pdf), 08.06.2016.
19. Zlatanović I., Rudonja N. i Gligorević K. Primena toplotnih pumpi u sistemima za sušenje prehrambenih proizvoda. Poljoprivredna Tehnika, 2 (2011), 77-85.
20. Minea V. Drying heat pumps e Part II: Agro-food, biological and wood Products. International journal of refrigeration 36 (2013), 659-673.

## UTICAJ ULAZNIH PROCESNIH PARAMETARA NA IZVEDBU INDUSTRIJSKOG CIJEVNOG REAKTORA SA NEPOKRETNIM SLOJEM KATALIZATORA

Stručni rad

Ervin Karić\*, Ivan Petric

Katedra za Hemijsko inženjerstvo, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Tuzli, 75000 Tuzla, Bosna i Hercegovina

(\*Korespondentni autor: ervin.karic@untz.ba)

Glavni cilj ove studije bio je da se odredi uticaj ulaznih procesnih parametara na sintezu anhidrida maleinske kiseline iz *n*-butana u industrijskom cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora. Kako bi se postigao navedeni cilj, razvijen je matematički model. Za rješavanje diferencijalnih jednačina korišten je numerički softverski paket Polymath sa Runge-Kutta-Fehlberg metodom. Najuticajniji ulazni procesni parametri su molški protoci *n*-butana i kiseonika. Ulazni molški protok *n*-butana je pokazao najveći uticaj na povećanje konverzije *n*-butana. Povećanje ulaznog molskog protoka kiseonika je pokazalo najveći uticaj na povećanje prinosa anhidrida maleinske kiseline. Smanjenje ulaznih molških protoka *n*-butana i kiseonika su pokazali najveće uticaje na povećanje selektivnosti anhidrida maleinske kiseline (njihovi uticaji su identični). Preporučene vrijednosti za ulaznu temperaturu, ulazni pritisak, ulazni molški protok *n*-butana i ulazni molški protok kiseonika su 431.15 K, 1.38 bar, 27.98 kmol/h i 264.1 kmol/h, respektivno.

Ključne riječi: procesni parametri, cijevni reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora, prinos, selektivnost.

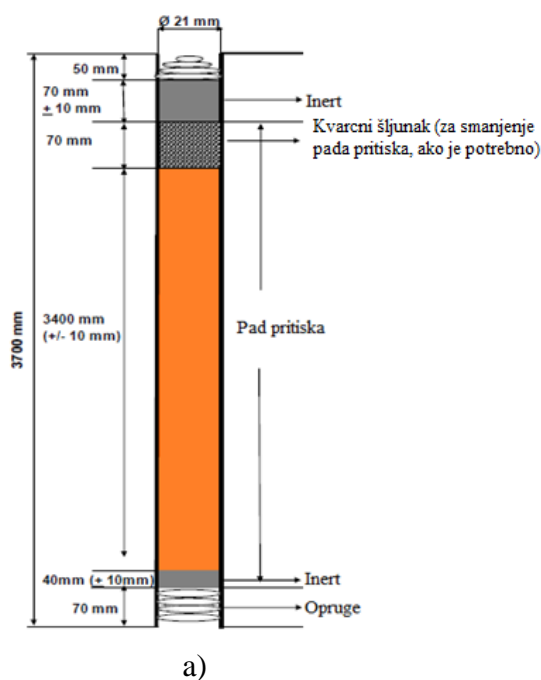
### UVOD

Anhidrid maleinske kiseline (AMK) predstavlja materiju koja ima višestruku namjenu u hemijskoj industriji. Koristi se za proizvodnju poliesterskih i alkidnih smola, aditiva ulja za podmazivanje, zatim kao sredstvo za zakišeljavanje u prehrambenoj industriji, industriji polimernih materijala, fumarne i jabučne kiseline koji se ponovo koriste kao sredstva za zakišeljavanje. Dominantna krajnja primjena anhidrida maleinske kiseline je u proizvodnji nezasićenih poliesterskih smola. Drugi krajnji proizvodi su mravlja kiselina, poljoprivredne hemikalije, alkidne smole, lubrikanti, kopolimeri, plastika, površinski aktivna sredstva i ostalo. Kada je *n*-butan zamijenio benzen kao sirovinu za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline, time je omogućen razvoj vrlo aktivnih i selektivnih katalizatora. Sve više se razvija tehnologija reaktora koji se koriste u proizvodnji anhidrida maleinske kiseline. Trenutno je proces proizvodnje anhidrida maleinske kiseline oksidacijom butana jedina industrijska heterogena selektivna oksidacija koja uključuje alkane. Novi procesi za proizvodnju anhidrida maleinske kiseline postižu veće prinose sa nižim investicijama. Veći prinosi se postižu radom sa koncentracijom kiseonika nižom od zahtijevane po stehiometrijskom odnosu. Među velikim brojem istraživanja, parcijalna oksidacija *n*-butana do anhidrida maleinske kiseline je dobila posebnu pažnju zbog svoje ekonomske isplativosti i relativno složenog katalitičkog sistema, kao i velike potražnje za anhidridom maleinske kiseline kao hemijskog proizvoda. Kinetičkim modelom je moguće uspješno predvidjeti podatke za širok spektar redoks uslova, što je primjenjivo za reaktore sa nepokretnim i fluidiziranim slojem katalizatora [1]. Mnogi modeli dobro predviđaju konverziju butana, ali loše predviđaju selektivnost. Većina modela je u potpunosti empirijska i zbog toga su ograničeni za predviđanje izvedbi reaktora van područja eksperimentalnih uslova. Da bi se tačnije procijenila reakcijska kinetika, potrebno je imati

odgovarajući model transporta gasnih i čvrstih faza [2]. Moderni komercijalni procesi za proizvodnju anhidrid maleinske kiseline su zasnovani na selektivnoj oksidaciji *n*-butana preko vanadij-fosfor-oksida katalizatora u reaktorima sa nepokretnim i fluidiziranim slojem katalizatora [3]. Reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora je dobro poznata tehnologija čije poboljšanje se zasniva više na modifikaciji katalizatora, nego na dizajniranju reaktora. U svim procesima koristi se katalizator na bazi  $V_2O_5$ . Anhidrid maleinske kiseline se u našem bližem okruženju proizvodi u Global Ispat Koksna Industrija d.o.o. Lukavac, sa godišnjom proizvodnjom od 10000 tona. Sinteza se izvodi parcijalnom oksidacijom *n*-butana u katalitičkom cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora. Matematički model predstavlja koristan alat za simulaciju i projektovanje procesne opreme u hemijskoj/procesnoj industriji, kao i za određivanje uvjeta optimalne izvedbe. Rezultati ovakvih studija mogu poslužiti kao korisne smjernice za poboljšanje projektiranja i rada postrojenja, kako bi se poboljšala izvedba cijelog procesa bez potrebe za skupim probama na samom postrojenju. Cilj istraživanja je da se, primjenom matematičkog modela, utvrdi uticaj ulaznih procesnih parametara na izvedbu sinteze anhidrida maleinske kiseline iz *n*-butana u industrijskom cijevnom reaktoru sa nepokretnim slojem katalizatora.

## METODE RADA

Na slici 1 prikazan je industrijski reaktor u Global Ispat Koksna Industrija d.o.o. Lukavac, sa šematskim prikazom jedne cijevi i izgledom reaktora u postrojenju.



Slika 1. a) Industrijski cijevni reaktor sa nepokretnim slojem katalizatora:  
a) šematski prikaz cijevi reaktora, b) vanjska površina reaktora.

## Pretpostavke i pojednostavljenja modela

Sljedeće pretpostavke i pojednostavljenja su se koristila u izvođenju jednačina modela:

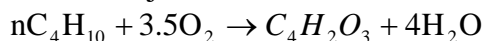
- ne postoje radialni gradijenti temperatura i koncentracija u reaktoru,



- reaktor radi u stacionarnom stanju,
- primjenljiv je jednodimenzionalni pseudohomogeni model,
- pretpostavljena je konstantna vrijednost koeficijenta pada pritiska,
- pretpostavljena je konstantna vrijednost ukupnog koeficijenta prijenosa topline.

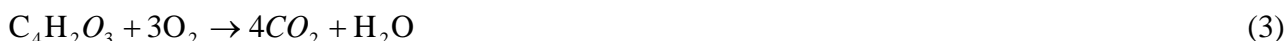
*Mehanizam reakcija I* (za slučajeve primjene kinetičkih modela (12) i (13))

Osnovna reakcija:



(1)

Sporedne reakcije:



*Mehanizam reakcija II* (za slučajeve primjene kinetičkih modela (7), (8), (9), (10), (11), (14), (15) i (16))

Osnovne reakcije:



Sporedne reakcije:



Slučajevi primjene kinetičkih modela su:

Alonso i sar. [3]:

(7)

$$\begin{aligned} r_1 &= \left\{ 1.96 \cdot e^{\left[ \frac{125000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_B}{\left[ 1 + \frac{59 \cdot C_B}{C_O} + \frac{26 \cdot C_M}{C_O} \right]} & (8) \quad r_1 &= \left\{ 0.61 \cdot e^{\left[ \frac{116000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_B}{\left[ 1 + \frac{20 \cdot C_B}{C_O} + \frac{12 \cdot C_M}{C_O} \right]} \\ r_2 &= \left\{ 0.86 \cdot e^{\left[ \frac{145000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_B}{\left[ 1 + \frac{59 \cdot C_B}{C_O} + \frac{26 \cdot C_M}{C_O} \right]} & r_2 &= \left\{ 0.3 \cdot e^{\left[ \frac{130000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_B}{\left[ 1 + \frac{20 \cdot C_B}{C_O} + \frac{12 \cdot C_M}{C_O} \right]} \\ r_3 &= \left\{ 0.07 \cdot e^{\left[ \frac{180000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_M}{\left[ 1 + \frac{59 \cdot C_B}{C_O} + \frac{26 \cdot C_M}{C_O} \right]} & r_3 &= \left\{ 0.04 \cdot e^{\left[ \frac{138000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_M}{\left[ 1 + \frac{20 \cdot C_B}{C_O} + \frac{12 \cdot C_M}{C_O} \right]} \end{aligned}$$

(9)

$$\begin{aligned} r_1 &= \left\{ 0.86 \cdot e^{\left[ \frac{80000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_B}{\left[ 1 + \frac{20 \cdot C_B}{C_O} + \frac{12 \cdot C_M}{C_O} \right]} \\ r_2 &= \left\{ 0.11 \cdot e^{\left[ \frac{80000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_B}{\left[ 1 + \frac{20 \cdot C_B}{C_O} + \frac{12 \cdot C_M}{C_O} \right]} \\ r_3 &= \left\{ 0.19 \cdot e^{\left[ \frac{98000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \frac{C_M}{\left[ 1 + \frac{20 \cdot C_B}{C_O} + \frac{12 \cdot C_M}{C_O} \right]} \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{s}} \right] \end{aligned}$$

Buchanan and Sundaresan [4]:

(10)

$$r_1 = \left[ 1.96 \cdot 10^{10} \cdot e^{\frac{125000}{RT}} \right] \cdot \left[ \frac{C_B}{1 + \frac{59 \cdot C_B}{C_O} + \frac{26 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$r_2 = \left[ 3.40 \cdot 10^{11} \cdot e^{\frac{145000}{RT}} \right] \cdot \left[ \frac{C_B}{1 + \frac{59 \cdot C_B}{C_O} + \frac{26 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$r_3 = \left[ 1.70 \cdot 10^{13} \cdot e^{\frac{180000}{RT}} \right] \cdot \left[ \frac{C_M}{1 + \frac{59 \cdot C_B}{C_O} + \frac{26 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$\left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{s}} \right]$$

Centi i sar. [5]:

(12)

$$r_1 = \frac{2.191 \cdot 10^{-4} \cdot 2616 \cdot C_B \cdot C_O^{0.2298}}{1 + 2616 \cdot C_B}$$

$$r_2 = 7.028 \cdot 10^{-5} \cdot C_O^{0.2298}$$

$$r_3 = 4.989 \cdot 10^{-6} \cdot C_M \cdot \left( \frac{C_O^{0.6345}}{C_B^{1.151}} \right) \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kgcat} \cdot \text{s}} \right]$$

Marin i sar. [6]:

(13)

$$r_1 = \left\{ 3.73 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left[ \frac{86515.5}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{613} \right) \right]} \right\} \cdot \left[ \frac{C_B}{1 + \frac{0.08 \cdot C_B}{C_O} + \frac{124.24 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$r_2 = \left\{ 8.76 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\left[ \frac{103293.1}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{613} \right) \right]} \right\} \cdot \left[ \frac{C_B}{1 + \frac{0.08 \cdot C_B}{C_O} + \frac{124.24 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$r_3 = \left\{ 1.65 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left[ \frac{146052}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{613} \right) \right]} \right\} \cdot \left[ \frac{C_M}{1 + \frac{0.08 \cdot C_B}{C_O} + \frac{124.24 \cdot C_M}{C_O}} \right] \left[ \frac{\text{mol}}{\text{kgcat} \cdot \text{s}} \right]$$

Lorences i sar. [2]:

(14)

$$r_1 = \left\{ 2.17 \cdot e^{\left[ \frac{54418}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \left[ \frac{C_B}{1 + \frac{14 \cdot C_B}{C_O} + \frac{208 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$r_2 = \left\{ 1.34 \cdot e^{\left[ \frac{104650}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \left[ \frac{C_B}{1 + \frac{14 \cdot C_B}{C_O} + \frac{208 \cdot C_M}{C_O}} \right]$$

$$r_3 = \left\{ 0.19 \cdot e^{\left[ \frac{66976}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{653} \right) \right]} \right\} \cdot \left[ \frac{C_M}{1 + \frac{14 \cdot C_B}{C_O} + \frac{208 \cdot C_M}{C_O}} \right] \left[ \frac{\text{kmol}}{\text{kgcat} \cdot \text{s}} \right]$$

Schneider i sar. [7]:

(15)

$$r_1 = 9.66 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{(0.11 \cdot 10^{-5} \cdot p_O)^{\frac{1}{2}}}{1 + (0.11 \cdot 10^{-5} \cdot p_O)^{\frac{1}{2}}} \cdot p_B$$

$$r_2 = 1.72 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4.2 \cdot 10^{-5} \cdot p_O}{1 + 4.2 \cdot 10^{-5} \cdot p_O} \cdot p_B$$

$$r_3 = 2.21 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{4.2 \cdot 10^{-5} \cdot p_O}{1 + 4.2 \cdot 10^{-5} \cdot p_O} \cdot p_B \text{ [atm]}$$

Sharma i sar. [8]:

(16)

$$r_1 = \left\{ 0.96 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\left[ \frac{93100}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{673} \right) \right]} \right\} \cdot p_B^{0.54} \cdot (1 + 310 \cdot p_M)$$

$$r_2 = \left\{ 0.15 \cdot 10^{-6} \cdot e^{\left[ \frac{93100}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{673} \right) \right]} \right\} \cdot p_B^{0.54}$$

$$r_3 = \left\{ 0.29 \cdot 10^{-5} \cdot e^{\left[ \frac{155000}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{673} \right) \right]} \right\} \cdot p_M \cdot (1 + 310 \cdot p_M)^2 \text{ [atm]}$$

 A-n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, B-O<sub>2</sub>, C-C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D-CO<sub>2</sub>, E-H<sub>2</sub>O; F-CO

Molski bilans komponenata je prikazan sljedećom jednačinom:

$$\frac{dF_i}{dW} = r_i \quad (17)$$

gdje su:  $i$  – broj komponente,  $F_i$  – molski protok komponente  $i$  (kmol/h),  $r_i$  – brzina reakcije za komponentu  $i$  (kmol/kg·h),  $W$  – masa katalizatora (kg).

Energetski bilans je prikazan sljedećom jednačinom:

$$\frac{dT}{dW} = \frac{U \cdot a \cdot (T_a - T) + \sum_{j=1}^m [(-r_{ji}) \cdot (-\Delta H_{Rji})]}{\sum_{i=1}^n F_i \cdot C_{pi}} \quad (18)$$

gdje su:  $i$  – broj komponente,  $j$  – broj reakcije,  $U$  – ukupni koeficijent prijenosa topline (kJ/(m<sup>2</sup>·h·K)),  $a$  – odnos površine izmjene topline  $A$  i volumena reaktora  $V$  (1/m),  $A$  – površina izmjene topline (m<sup>2</sup>),  $V$  – volumen reaktora (m<sup>3</sup>),  $C_{pi}$  – specifični toplinski kapacitet komponente  $i$  (kJ/(kmol·K)),  $T_a$  – temperatura okoline (K),  $T$  – temperatura reakcijske smjese u reaktoru (K),  $r_{ji}$  – brzina reakcije  $j$  za komponentu  $i$  (kmol/(kg·h)),  $\Delta H_{Rji}$  – toplina reakcije  $j$  za komponentu  $i$  (kJ/kmol<sup>-1</sup>).

Ukupni koeficijent prijenosa topline je preuzet iz rada Sharma i sar. [8].

Koncentracije komponenata koje učestvuju u reakcijama prikazane su sljedećom jednačinom:

$$C_i = C_{T0} \cdot \left( \frac{F_i}{F_T} \right) \cdot \left( \frac{T_0}{T} \right) \cdot \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (19)$$

gdje su:  $i$  – broj komponente,  $C_{T0}$  – ukupna koncentracija reakcijske smjese na ulazu u reaktor (kmol/m<sup>3</sup>),  $F_T$  – ukupni molski protok reakcijske smjese (kmol/h),  $F_i$  – molski protok komponente  $i$  (kmol/h),  $T_0$  – temperatura reakcijske smjese na ulazu u reaktor (K),  $T$  – temperatura reakcijske smjese u izlazu iz reaktora (K),  $P$  – pritisak reakcijske smjese na izlazu iz reaktora (bar),  $P_0$  – pritisak reakcijske smjese na ulazu u reaktor (bar).

 Ukupna koncentracija reakcijske smjese  $C_{T0}$  na ulazu u reaktor:

$$C_{T0} = \frac{P_0}{R \cdot T_0} \quad (20)$$

 Ukupan molski protok reakcijske smjese  $F_T$ :

$$F_T = \sum_{i=1}^n F_i \quad (21)$$

Relativne brzine reakcija se mogu dobiti iz sljedeće jednačine:

$$\frac{r_{ji}}{v_{ji}} = \frac{r_{jk}}{v_{jk}} \quad (22)$$

gdje su:  $j$  – broj reakcije;  $i, k$  – komponente;  $v$  – relativna brzina reakcije.

Pad pritiska se računa preko sljedeće jednačine:

$$\frac{dP}{dW} = -\frac{\alpha}{2} \cdot \frac{T}{T_0} \cdot \frac{P_0}{\left(\frac{P}{P_0}\right)} \cdot \frac{F_T}{F_{T0}} \quad (23)$$

gdje su:  $F_{T0}$  – ukupan molski protok reakcijske smjese na ulazu u reaktor (kmol/h),  $\alpha$  – koeficijent pada pritiska (1/kg).

Stepen konverzije  $n$ -butana se računa preko jednačine:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \quad (24)$$

gdje su:  $F_{A0}$  – molski protok  $n$ -butana na ulazu u reaktor (kmol/h),  $F_A$  – molski protok  $n$ -butana na izlazu iz reaktora (kmol/h).

Prinos anhidrida maleinske kiseline računa se na sljedeći način:

$$\tilde{Y}_C = \frac{F_C}{F_{A0} - F_A} \quad (25)$$

gdje su:  $F_C$  – molski protok anhidrida maleinske kiseline na izlazu iz reaktora (kmol/h).

Selektivnost anhidrida maleinske kiseline računa se na sljedeći način:

$$\tilde{S}_{CE} = \frac{F_C}{F_E} \quad (26)$$

gdje su:  $F_E$  – molski protok vode na izlazu iz reaktora (kmol/h).

Ulazni podaci za model su:  $T_0=431.15$  K,  $P_0=134000$  Pa,  $F_{A0}=20.98$  kmol/h,  $F_{B0}=262.1$  kmol/h,  $F_{D0}=0.4$  kmol/h,  $F_{E0}=6.72$  kmol/h,  $T_a=683.15$  K,  $W=0.6359$  kg,  $U=107$  W/(m<sup>2</sup>·K),  $\alpha=0.8$  (kg<sup>-1</sup>),  $A=0.00035$  m<sup>2</sup>,  $V=0.0013$  m<sup>3</sup>,  $a=0.26923$  (m<sup>-1</sup>),

$$\Delta \hat{H}_R^{(I)} = -1242655.575 + 8.039 \cdot T + 0.0124025 \cdot T^2 - 0.00004 \cdot T^3 + 1.85255 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \text{ (J/mol)} \quad (27)$$

$$\Delta \hat{H}_R^{(II)} = -2646628.37 + 48.939 \cdot T + 0.013971 \cdot T^2 - 0.0000517 \cdot T^3 + 3.07003 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \text{ (J/mol)} \quad (28)$$

$$\Delta \hat{H}_R^{(III)} = -1428408 + 40.9 \cdot T - 0.026385 \cdot T^2 - 0.0000119333 \cdot T^3 + 1.2141 \cdot 10^{-8} \cdot T^4 \text{ (J/mol)} \quad (29)$$

$$C_{PA} = 9.487 + 0.3313 \cdot T - 1.108 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 - 2.2821 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \text{ (J/(mol·K))} \quad (30)$$

$$C_{PB} = 28.106 - 3.68 \cdot 10^{-6} \cdot T + 1.475 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.065 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ (J/(mol·K))} \quad (31)$$

$$C_{PC} = -13.075 + 0.3484 \cdot T - 2.184 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 + 4.839 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ (J/(mol·K))} \quad (32)$$

$$C_{PD} = 19.975 + 7.343 \cdot 10^{-2} \cdot T - 5.601 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 1.715 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ (J/(mol·K))} \quad (33)$$

$$C_{PE} = 32.243 + 1.923 \cdot 10^{-3} \cdot T + 1.055 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 3.596 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 \text{ (J/(mol·K))} \quad (34)$$

$$C_{PF} = 30.896 - 1.285 \cdot 10^{-2} \cdot T + 2.789 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1.271 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \text{ (J/(mol·K))} \quad (35)$$

## Numeričko rješavanje matematičkog modela

Za rješavanje sistema diferencijalnih jednačina, korišten je numerički softverski paket Polymath sa numeričkom metodom Runge-Kutta-Fehlberg (RKF45).

## REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1 prikazan je uticaj temperature reakcijske smjese na ulazu u reaktor na konverziju n-butana, prinos i selektivnost anhidrida maleinske kiseline.

Tabela 1. Uticaj temperature reakcijske smjese na ulazu ( $T_{ul}$ ) u reaktor na konverziju n-butana ( $X_A$ ), prinos ( $\tilde{Y}_c$ ) i selektivnost anhidrida maleinske kiseline ( $\tilde{S}_{ce}$ )

$T_{ul}$ (K)	$X_A$	$\tilde{Y}_c$	$\tilde{S}_{ce}$
425.15	0.80	0.69	0.98
427.15	0.82	0.69	0.96
429.15	0.83	0.68	0.95
431.15	0.85	0.66	0.94
433.15	0.86	0.64	0.93
435.15	0.87	0.64	0.92
437.15	0.89	0.62	0.90

Povećavanjem temperature reakcijske smjese na ulazu u reaktor za 6°C, stepen konverzije n-butana se povećava za 4.49%, prinos anhidrida maleinske kiseline se smanji za 6.06%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanji za 4.26%. Smanjenjem ulazne temperature za 6°C stepen konverzije se smanji za 5.88%, prinos anhidrida maleinske kiseline se povećava za 4.35%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline povećava za 4.26%.. Centi i sar. [5] su pokazali složenu vezu između uslova pod kojima se odvija reakcija i konverzije. Pod visoko oksidirajućim uslovima, butan je limitirajući reaktant, tako da konverziju ograničavaju vrijeme kontakta i temperatura. Temperatura i vrijeme kontakta imaju mali uticaj na konverziju butana, ali imaju znatno veći uticaj na selektivnost. Rezultati ovog istraživanja su pokazali dobro slaganje sa istraživanjima u radu Centi i sar. [5]. Povećanje temperature reakcijske smjese na ulazu reaktor uzrokuje povećanje konverzije n-butana, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanjuje. Lorences i sar. [2] su pratili promjenu temperature duž reaktora i uticaj promjene temperature, protoka reakcijske smjese i koncentracije n-butana na ulazu u reaktor na konverziju n-butana i selektivnost anhidrida maleinske kiseline. Utvrdili su da smanjenje temperature, protoka reakcijske smjese i koncentracije n-butana na ulazu u reaktor dovodi do smanjenja konverzije n-butana, ali se povećava selektivnost anhidrida maleinske kiseline. Rezultati ovog istraživanja su pokazali dobro slaganje sa rezultatima u radu Lorences i sar. [2]. U tabeli 2 je prikazan uticaj pritiska reakcijske smjese na ulazu u reaktor na konverziju n-butana, prinos i selektivnost anhidrida maleinske kiseline.

Tabela 2. Uticaj pritiska reakcijske smjese na ulazu u reaktor ( $P_{ul}$ ) na konverziju n-butana ( $X_A$ ), prinos ( $\tilde{Y}_c$ ) i selektivnost anhidrida maleinske kiseline ( $\tilde{S}_{ce}$ )

$P_{ul}$ (bar)	$X_A$	$\tilde{Y}_c$	$\tilde{S}_{ce}$
1.28	0.80	0.68	0.89
1.30	0.82	0.67	0.91
1.32	0.83	0.67	0.92
1.34	0.85	0.66	0.94
1.36	0.86	0.63	0.94
1.38	0.87	0.62	0.95
1.40	0.87	0.61	0.97

Povećavanjem pritiska reakcijske smjese na ulazu u reaktor za 0.06 bara, stepen konverzije n-butana poveća se za 2.30%, prinos anhidrida maleinske kiseline smanji se za 7.48%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline povećava za 3.1%. Smanjenjem pritiska reakcijske smjese na ulazu u reaktor za 0.06 bara, stepen konverzije n-butana smanji se za 5.88%, prinos anhidrida maleinske kiseline povećava se za 2.94%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanji

za 5.32%. Povećavanje pritiska reakcijske smjese na ulazu u reaktor dovodi do smanjenja količine n-butana na izlazu iz reaktora, što utiče na povećanje stepena konverzije n-butana i selektivnosti anhidrida maleinske kiseline. Ovo također dovodi i do smanjenja količine anhidrida maleinske kiseline, što utiče na smanjenje prinosa anhidrida maleinske kiseline. Smanjenje ulaznog pritiska ima suprotan efekat. Cruz-Lopes i sar. [9] su utvrdili da se smanjenjem odnosa kiseonik/butan na niskim pritiscima smanjuje i konverzija n-butana, bez obzira na katalizator i protok na ulazu u reaktor. Kada se mijenja parcijalni pritisak butana bez promjene prostorne brzine (od 12 hPa do 220 hPa, prostorno vrijeme =  $15 \text{ h}^{-1}$ ), konverzija se povećava, dok se selektivnost smanjuje. Ako se povećava prostorno vrijeme pri konstantnom parcijalnom pritisku butana, smanjuju se konverzija n-butana i selektivnost anhidrida maleinske kiseline. U ovom radu nije praćen uticaj prostornog vremena na konverziju n-butana i selektivnosti anhidrida maleinske kiseline, ali je prostorno vrijeme direktno proporcionalno dužini cijevi reaktora (preko volumena). U tabeli 3 prikazan je uticaj protoka n-butana na ulazu u reaktor na konverziju n-butana, prinos i selektivnost anhidrida maleinske kiseline.

Tabela 3. Uticaj protoka n-butana na ulazu u reaktor ( $F_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}}$ ) na konverziju n-butana ( $X_A$ ), prinos ( $\tilde{Y}_c$ ) i selektivnost anhidrida maleinske kiseline ( $\tilde{S}_{ce}$ )

$F_{\text{n-C}_4\text{H}_{10}}$ (kmol/h)	$X_A$	$\tilde{Y}_c$	$\tilde{S}_{ce}$
+20	0.92	0.72	0.86
+15	0.90	0.70	0.87
+10	0.87	0.68	0.90
+5	0.85	0.68	0.92
0	0.85	0.66	0.94
-5	0.84	0.63	0.96
-10	0.81	0.60	0.96
-15	0.78	0.55	0.99
-20	0.74	0.52	0.99

Povećavanjem protoka n-butana na ulazu u reaktor za 20%, stepen konverzije n-butana povećava se za 7.61%, prinos anhidrida maleinske kiseline povećava se za 8.33%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanji za 8.51%. Smanjenjem protoka n-butana na ulazu u reaktor za 20%, stepen konverzije n-butana smanji se za 12.94%, prinos anhidrida maleinske kiseline smanji se za 21.21%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline povećava za 5.05%. Povećavanje protoka n-butana na ulazu u reaktor dovodi do smanjenja količine n-butana na izlazu, što utiče na povećanje konverzije n-butana. Time dolazi do povećanja količine anhidrida maleinske kiseline na izlazu iz reaktora, što utiče na povećanje prinosa anhidrida maleinske kiseline, ali dovodi i do smanjenja selektivnosti prema anhidridu maleinske kiseline. Smanjenje protoka n-butana na ulazu u reaktor ima suprotan efekat. Povećavanjem protoka kiseonika na ulazu u reaktor za 20%, stepen konverzije n-butana smanji se za 14.12%, prinos anhidrida maleinske kiseline povećava se za 9.59%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanji za 5.32%. Smanjenjem protoka kiseonika na ulazu u reaktor za 20%, stepen konverzije n-butana povećava se za 6.59%, prinos anhidrida maleinske kiseline smanji se za 12.12%, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline povećava za 5.05%. Schneider i sar. [7] su utvrdili da se prinos anhidrida maleinske kiseline smanjuje s vremenom. Izvršili su usporedbu simulacijskih i mjerenih vrijednosti temperature po dužini cijevi pilot reaktora. Dobili su dobro slaganje simulacijskih i mjerenih vrijednosti temperature reakcijske smjese. Najveće povećanje prinosa anhidrida maleinske kiseline izaziva povećanje protoka kiseonika na ulazu u reaktor. Najveće povećanje selektivnosti anhidrida maleinske kiseline izazivaju smanjenja protoka n-butana i kiseonika na ulazu u reaktor, pri čemu su njihovi uticaji identični. U tabeli 4 prikazan je uticaj protoka kiseonika na ulazu u reaktor na konverziju n-butana, prinos i selektivnost anhidrida maleinske kiseline.

Tabela 4. Uticaj protoka kiseonika na ulazu u reaktor ( $F_{O_2}$ ) na konverziju n-butana, prinos ( $\tilde{Y}_c$ ) i selektivnost ( $\tilde{S}_{ce}$ ) anhidrida maleinske kiseline

$F_{O_2}$ (kmol/h)	$X_A$	$\tilde{Y}_c$	$\tilde{S}_{ce}$
+20	0.73	0.73	0.89
+15	0.77	0.71	0.90
+10	0.80	0.70	0.92
+5	0.82	0.69	0.93
0	0.85	0.66	0.94
-5	0.87	0.64	0.94
-10	0.88	0.61	0.97
-5	0.89	0.59	0.98
-20	0.91	0.58	0.99

U tabeli 5 prikazan je uticaj temperature reakcijske smjese, pritiska reakcijske smjese, protoka n-butana i protoka kiseonika na ulazu u reaktor na konverziju n-butana, prinos i selektivnost anhidrida maleinske kiseline.

 Tabela 5. Uticaj temperature reakcijske smjese ( $T_{ul}$ ), pritiska reakcijske smjese ( $P_{ul}$ ), protoka n-butana ( $F_{n-C_4H_{10}}$ ) i protoka kiseonika na ulazu u reaktor ( $F_{O_2}$ ) na konverziju n-butana ( $X_A$ ), prinos ( $\tilde{Y}_c$ ) i selektivnost anhidrida maleinske kiseline ( $\tilde{S}_{ce}$ )

$T_{ul}$ (K)	$P_{ul}$ (bar)	$F_{n-C_4H_{10}}$ (kmol/h)	$F_{O_2}$ (kmol/h)	$X_A$	$\tilde{Y}_c$	$\tilde{S}_{ce}$
431.15	1.36	25.98	262.1	0.86	0.67	0.92
431.15	1.38	27.98	264.1	0.86	0.68	0.96
431.15	1.25	20.98	257.1	0.87	0.68	0.91
431.15	1.25	15.98	252.1	0.89	0.68	0.91
436.15	1.36	30.98	267.1	0.82	0.61	0.96
436.15	1.40	35.98	273.1	0.81	0.60	0.97
436.15	1.45	40.98	282.1	0.80	0.58	0.98
436.15	1.50	45.98	287.1	0.78	0.57	0.98
425.15	1.25	15.98	252.1	0.88	0.67	0.91
425.15	1.22	10.98	247.1	0.88	0.69	0.90
425.15	1.18	8.98	240.1	0.89	0.70	0.89
425.15	1.15	7.98	138.1	0.90	0.71	0.87

Pri konstantnoj temperaturi reakcijske smjese, povećavanjem pritiska reakcijske smjese, protoka n-butana i protoka kiseonika na ulazu u reaktor, povećavaju se konverzija n-butana i prinos anhidrida maleinske kiseline, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanjuje. Smanjenjem pritiska reakcijske smjese na ulazu u reaktor, a smanjenjem protoka n-butana i kiseonika na ulazu u reaktor, povećavaju se konverzija n-butana i prinos anhidrida maleinske kiseline, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline smanjuje. Povećavanjem temperature, pritiska reakcijske smjese, protoka n-butana i protoka kiseonika na ulazu u reaktor, smanjuju se konverzija n-butana i prinos anhidrida maleinske kiseline, dok se selektivnost anhidrida maleinske kiseline povećava. Na konverziju n-butana najviše uticaja ima molški protok n-butana na ulazu u reaktor. Na prinos anhidrida maleinske kiseline najviše uticaja ima molški protok kiseonika na ulazu u reaktor. Na selektivnost anhidrida maleinske kiseline najviše uticaja imaju molški protoci n-butana i kiseonika na ulazu u reaktor, pri čemu su njihov uticaji identični. Za temperaturu na ulazu u reaktor, preporučuje se vrijednost od 431.15 K. Za pritisak na ulazu u reaktor preporučuje se vrijednost od 1.38 bar. Za molški protok n-butana na ulazu u reaktor, preporučuje se vrijednost od 27.98 kmol/h. Za molški protok kiseonika na ulazu u reaktor, preporučuje se vrijednost od 264.1 kmol/h.

## ZAKLJUČCI

Najuticajniji ulazni procesni parametri su molški protoci *n*-butana i kiseonika. Ulazni molški protok *n*-butana je pokazao najveći uticaj na povećanje konverzije *n*-butana. Povećanje ulaznog molskog protoka kiseonika je pokazalo najveći uticaj na povećanje prinosa anhidrida maleinske kiseline. Smanjenje ulaznih molskih protoka *n*-butana i kiseonika su pokazali najveće uticaje na povećanje selektivnosti anhidrida maleinske kiseline (njihovi uticaji su identični). Preporučene vrijednosti za ulaznu temperaturu, ulazni pritisak, ulazni molški protok *n*-butana i ulazni molški protok kiseonika su 431.15 K, 1.38 bar, 27.98 kmol/h i 264.1 kmol/h, respektivno. Dalja istraživanja će ići u pravcu potpune optimizacije procesa u reaktoru s ciljem dobijanja optimalnih vrijednosti za temperaturu reakcijske smjese, pritisak reakcijske smjese, protok *n*-butana i protok kiseonika na ulazu u reaktor.

## LITERATURA

1. Shekari, A.: *n*-butane partial oxidation to maleic anhydride: experimental and kinetic studies under transient conditions. Doctoral Thesis, University of Montreal, Department of Chemical Engineering, Montreal, 2011.
2. Lorences, M.J., Patience, G.S., Díez, F.V., Coca, J.: Butane Oxidation to Maleic Anhydride: Kinetic Modeling and Byproducts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **42** (2003), 6730-6742.
3. Alonso, M., Lorences, M.J., Pina, M.P., Patience, G.S.: Butane partial oxidation in an externally fluidized bed-membrane reactor. *Catalysis Today*, **67**(1-3) (2001), 151-157.
4. Buchanan, J.S., Sundaresan, S.: Kinetics and Redox Properties of Vanadium Phosphate Catalysts for Butane Oxidation. *Applied Catalysis*, **26** (1986), 211-226.
5. Centi, G., Fornasari, G., Trifiro, F.: *n*-butane oxidation to maleic anhydride on vanadium-phosphorus oxides: Kinetic analysis with a tubular flow stacked-pellet reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research Development*, **24** (1985), 32-37.
6. Marín, P., Hamel, C., Ordóñez, S., Díez, F.V., Tsotsas, E., Seidel-Morgenstern, A.: Analysis of a fluidized bed membrane reactor for butane partial oxidation to maleic anhydride: 2D modelling. *Chemical Engineering Science*, **65** (2010), 3538-3548.
7. Schneider, P., Emig, G., Hifmann, H.: Kinetic investigation and reactor simulation for the catalytic gas-phase oxidation of *n*-butane to maleic anhydride. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **29** (1987), 232-238.
8. Sharma, R.K., Cresswell, D.L., Newson, E.J.: Kinetics and fixed-bed reactor modelling of butane oxidation to maleic anhydride. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, **37**(1) (1991) 39-47.
9. Cruz-Lopez, A., Guilhaume, N., Miachon, S., Dalmon, J.A.: Selective oxidation of butane to maleic anhydride in a catalytic membrane reactor adapted to rich butane feed. *Catalysis Today*, **107-108** (2005), 949-956.



## **THE INFLUENCE OF INLET PROCESS PARAMETERS ON PERFORMANCE OF INDUSTRIAL FIXED BED REACTOR**

Ervin Karić\*, Ivan Petric

Department of Chemical Engineering, Faculty of Technology, University of Tuzla, 75000 Tuzla, Bosnia and Herzegovina, \*Corresponding author: ervin.karic@untz.ba

The main objective of this study was to determine the influence of inlet process parameters on performance of synthesis of maleic anhydride from n-butane, in industrial fixed bed reactor. In order to accomplish this objective, a mathematical model is developed. For numerical solution of differential equations, Runge-Kutta-Fehlberg method was used. The most influential inlet process parameters are flow rate of n-butane and flow rate of oxygen. The inlet flow rate of n-butane showed the greatest influence on increasing the conversion of n-butane. Increasing the inlet flow rate of oxygen showed the greatest influence on increasing the yield of maleic anhydride. Decreasing the inlet flow rates of n-butane and oxygen showed the greatest influences on increasing the selectivity of maleic anhydride (their influences are identical). The recommended values for inlet temperature, inlet pressure, inlet flow rate of n-butane and inlet flow rate of oxygen are 431.15 K, 1.38 bar, 27.98 kmol/h and 264.1 kmol/h, respectively.

Key words: process parameters, fixed bed reactor, yield, selectivity

## TREATMENT OF LEACHATE BY ELECTROCOAGULATION USING IRON ELECTRODE

Scientific paper

Borislav N. Malinovic<sup>1\*</sup>, Tijana Djuricic<sup>1</sup>, Drazenko Bjelic<sup>2</sup>, Dragana Neskovic Markic<sup>2</sup>, Nikola Djukic<sup>1</sup>, Danijela Djukic<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Stepe Stepanovica 73, 78000 Banja Luka, B&H,

<sup>2</sup>JP Dep-ot, Bulevar Zivojina Misica 23, 78000 Banja Luka, B&H

borislav.malinovic@unibl.rs

In this study has treated leachate with a high load organic and inorganic substances, using a electrocoagulation (EC) process with iron electrode. The treatment was preformed in a batch electrochemical reactor of 0,25 liter capacity with distance between electrodes 1,5 cm. The sample of leachate was supplied from regional sanitary landfill “Ramici”, Banja Luka. Effects of process parameters such as current density, supporting electrolyte and electrolysis duration are investigated on removal efficiencies of total dissolved substances (TDS) and turbidity. The maximum TDS removal efficiency is achieved in 90 minutes of treatment (34,58%), and for turbidity (96,86%) for 60 minutes of treatment, at the current density  $j=25 \text{ mA/cm}^2$  and the concentration of supporting electrolyte  $\gamma_{NaCl}=1 \text{ g/L}$ .

Key words: electrochemical treatment, landfill, total dissolved substances, turbidity

### INTRODUCTION

In addition to the municipal and industrial wastewater generated in various technological processes, landfill leachate require special attention and treatment because of the enormous impact on the quality of the environment. Leachate is formed when rainwater penetrates through the waste in a landfill and carries some forms of pollutants. The sanitary landfill is the most common method of disposal of urban solid waste [1]. In areas that have enough available land, sanitary landfills used for the disposal of municipal solid waste. However, even with numerous economic benefits, the sanitary landfill methods poses a number of environmental shortcomings, such as the generation of landfill leachate [2]. Leachate from landfills are one of the most toxic type of wastewaters, as well as in terms of the selection of appropriate techniques for their purification. Leachate composition depends on different factors, such as the kind of waste, site hydrology, age, type, and landfill operation [3].

For the treatment of landfill leachate there are a variety of technical and technological solutions. The treatment strategy generally depends on the characteristics of the leachate. Young landfill leachates are generally easier to treat compared with old ones [4]. Leachate from the old landfills contain less organic biodegradable matter and more toxic components, so the purification of the water should be used a combination of several different processes. Many studies have investigated different physical-chemical methods to treat landfill leachate and wastewater [5-8]. Biological treatment, including anaerobic and aerobic process is very efficient for leachate at an early stage with a high BPK<sub>5</sub>/HPK relations. However it is not effective in the leachate with a fairly low BPK<sub>5</sub>/HPK relations, or in high concentrations of toxic metals. Therefore, the physical-chemical processes commonly used for pre-treatment or treatment of these landfill water. Adsorption and membrane filtration are major physical leachate treatment methods [9-11]. Coagulation-flocculation, chemical precipitation, chemical and electrochemical oxidation methods are the most

common chemical methods used for landfill leachate treatment [12-15].

In addition to the electrochemical oxidation, for treatment or pre-treatment of leachate is increasingly being used electrocoagulation methods. The electrocoagulation process involves the *in situ* generation of coagulants through the electro-dissolution of a sacrificial anode, which is usually made of iron or aluminium. The main electrochemical reactions are the oxidation of the metallic anode (Fe or Al) and the reduction of water. In the case of iron electrodes, iron (II) is rapidly oxidised to iron (III), and the system consequently behaves as if the iron (III) species were the dosed reagent [16]. The electrochemical reactions that occur in this process, including the formation of bubbles of gas ( $H_2$  and  $O_2$ ) to the electrodes. The bubbles of gas assist flotation, and thus promote the process itself. Compared to conventional chemical coagulation, electrocoagulation basic advantages are a smaller amount needed coagulate ions, the greater pollutants removal efficiency, there is no use of chemicals thus reducing the possibility of secondary pollution and reduces the quantity of sludge, less reaction time and consequently less, simple and easy handling equipment [17].

Ilhan *et al.* used electrocoagulation treatment of landfill leachate for reducing the COD values by using Fe and Al electrodes. They concluded that electrocoagulation is better method than chemical coagulation because electrocoagulation achieves greater efficiency to reduce COD and the reduction of sulphate [18]. Similar research of landfill leachate treatment by electrocoagulation conducted Kabuki *et al.* They found that the optimum operating conditions for the reduction of COD and removal of suspended solids and organic carbon are at the current density  $j=20 \text{ mA/cm}^2$ , electrolysis duration  $t=60 \text{ min}$  and  $\text{pH}=8$ . The optimum operating conditions for the removal of Kjeldahl nitrogen and  $\text{NH}_3\text{-N}$  are at the current density  $j=30 \text{ mA/cm}^2$ , electrolysis time  $t=60 \text{ min}$  and  $\text{pH}=8$  [19]. The process of electrocoagulation also use Mussa *et al.* for purification and decolorization landfill leachate. They achieve the color removal, removal of  $\text{NH}_3\text{-N}$  and total phosphorus removal in the amount of 70%, 37% and 62%, respectively, with the working conditions: electrolysis time of 120 minutes, the concentration of supporting electrolyte  $\text{Cl}^-$  5,75 g/L, carbon electrodes [20]. Integrated electrocoagulation process and anodic oxidation for treatment of landfill leachate used Norma *et al.* They concluded that the best results are achieved with combined treatment using the highest current density and that in electrocoagulation best removal of dissolved organic carbon is achieved at conditions: initial  $\text{pH}=4$  and  $\text{pH}=8,6$ , without stirring [21]. Meunier *et al.* carried out the removal of heavy metals from acidic leachate from saline land by electrochemical coagulation and chemical deposition. They concluded that by electrocoagulation can be achieved removal efficiency of heavy metals and up to 99% at  $\text{pH}=8,5$ , except for the removal of Cd. Also, they concluded the electrocoagulation is cheaper method than chemical deposition [22].

In this study will be treated landfill leachate by electrocoagulation method, which is increasingly used because of its efficiency, simplicity and economy.

## MATERIAL AND METHODS

The experimental part of the research consists in the application of electrocoagulation treatment for purification of landfill leachate. Sample of landfill leachate was taken from the regional sanitary landfill - "JP Regional Landfill DEP-OT," Ramici, Banja Luka. Leachate water drainage into pipes leading into the tank (Figure 1), and then in the reverse osmosis plant for treatment of landfill leachate.



Figure 1. Drainage pipe and landfill leachate tanks (regional sanitary landfill Ramici)

Experimental setup is shown on the Figure 2. The batch electrochemical reactor of 250 cm<sup>3</sup> capacity made from polypropylene with constant mixing (400 rpm) was used, combined with two electrodes of the same area surface. The dimensions of the electrodes are 40x40x1 mm. The total effective area of one electrode is 37,3 cm<sup>2</sup>, and the distance between 2 cm. Electrodes were connected to digital power source (Atten, APS3005SI; 30V, 5A) with the potentiostatic and galvanostatic operating options.

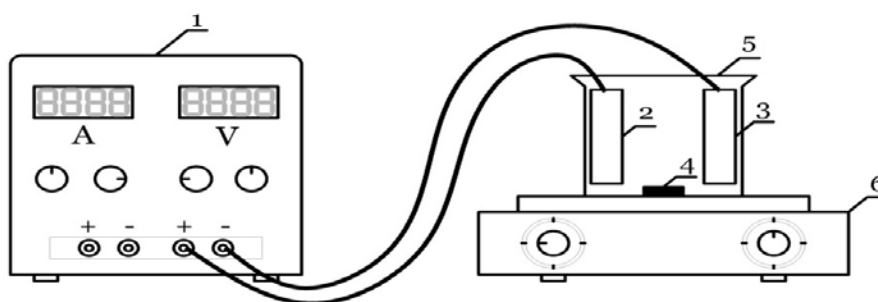


Figure 2. Schematic view of electrochemical reactor

1 – source of electric power; 2 – anode; 3 – cathode; 4 – magnetic stir bar; 5 – electrochemical cell; 6 – magnetic stirrer)

All the experiments were performed at an ambient temperature, with the wastewater volume of 200 cm<sup>3</sup>. Before each treatment electrodes were cleaned and degreased and the current density was set to a certain value. As an electrode material was used steel (EN 10130-91; max. 0,08% C, max. 0,12% Cr, max. 0,45% Mn, max. 0,60% Si), which meet the required standards. All the used chemicals are of *p.a.* purity. For the purpose of experiment were used the following commercially available chemicals: 99,5% sodium chloride (Lachner, Czech Republic), 97% sodium hydroxide (Zorka Sabac, Serbia), 36% hydrochloric acid (Lachner, Czech Republic), Acetone (Lachner, Czech Republic).

The values of parameters before treatment are given in the following table.

Table 1. The results of analysis of sample landfill leachate

Rb.	Parameter	Measuring unit	Result
1.	pH	-	7,98
2.	TDS	g/L	12,5
3.	Conductivity	mS/cm	19,5
4.	Electrolyte resistivity	Ωcm	51
5.	Salinity	SAL	13,2
6.	Turbidity	NTU	104

Treated landfill leachate after each treatment was adjusted pH=11 (using NaOH), and the formed precipitate was filtered through filter paper, Filtres Fioroni, France (Ref.:0015A00007; size: 125 mm, qty.: 1000). The samples of landfill leachate before and after treatment were analyzed on the following parameters: turbidity, total dissolved substances, pH, electrolyte resistivity ( $\rho$ ), conductivity ( $\kappa$ ) and salinity ( $SAL$ ). TDS,  $\rho$ ,  $\kappa$  and  $SAL$  are determined on the multimeter (Consort C861), and a turbidity on the turbidimeter (LP 2000, HANNA instruments).

## RESULTS AND DISCUSION

Results of the electrochemical treatment of landfill leachate are shown through removal efficiency of TDS and removal efficiency of turbidity,  $E_u$  (%), whose ratio could be described by following equation:

$$E_u = \frac{\gamma_i - \gamma_f}{\gamma_i} \times 100[\%] \quad (1)$$

where are  $\gamma_i$  and  $\gamma_f$  the initial and the final value of parameter which efficiency is determined.

Examined the influence of current density on the efficiency of removing total dissolved solids and turbidity. According to literature the optimal current density was  $j=10\text{--}60 \text{ mA/cm}^2$  [21]. In this experiment was used current densities of 10, 25 i  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Figure 3 shows that the higher removal of TDS is achieved at a current density of  $j=25 \text{ mA/cm}^2$  (25,28%). The highest turbidity removal efficiency is at  $j=50 \text{ mA/cm}^2$  and amounts 98,13%, and at  $j=25 \text{ mA/cm}^2$  amounts 76,16% (Figure 4). Although the difference in the achieved efficiency at high current density is not negligible, for further experiments used the current density  $j=25 \text{ mA/cm}^2$ , considering that lower density reduces investment costs.

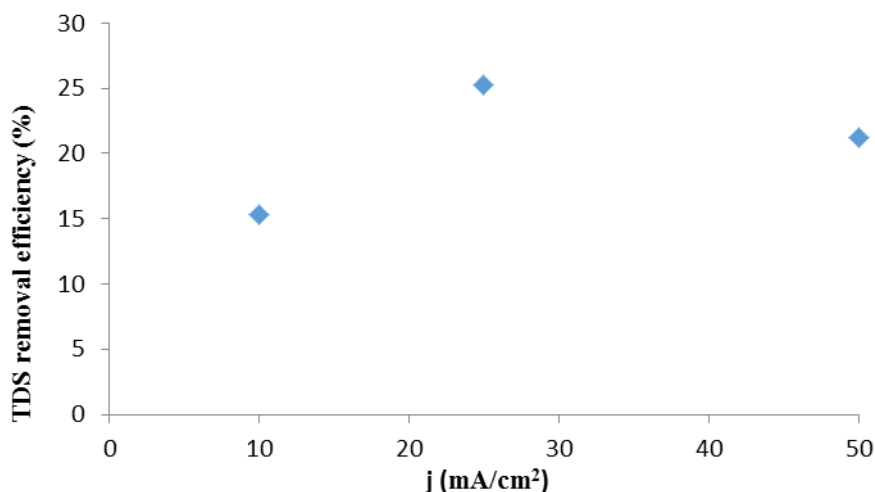
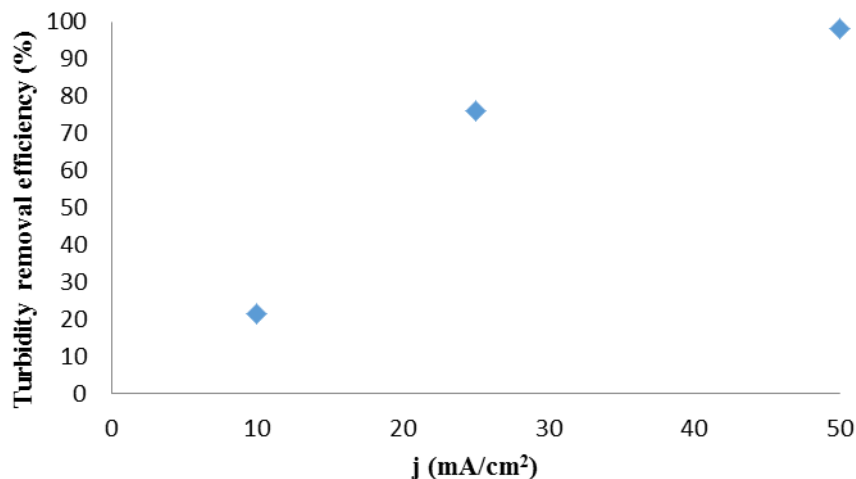


Figure 3. TDS removal efficiency at different current densities ( $t=30 \text{ min}$ , stirring  $400 \text{ rpm}$ )



Slika 4. Turbidity removal efficiency at different current densities ( $t=30$  min, stirring 400 rpm)

Figures 5 and 6 shows the impact of concentration of supporting electrolyte on TDS and turbidity removal efficiency. The highest TDS removal efficiency is at concentration of supporting electrolyte of  $\gamma_{NaCl}=2,0$  g/L and amounts 19,8% (Figure 5). Further, the highest turbidity removal efficiency is at  $\gamma_{NaCl}=1,0$  g/L and amounts 66,56% (Figure 6). Due to the small differences in the achieved removal efficiencies of TDS at  $\gamma_{NaCl}=1,0$  g/L and  $\gamma_{NaCl}=2,0$  g/L, and for the reasons stated in the previous experiment, in next research using the concentration of supporting electrolyte  $\gamma_{NaCl}=1,0$  g/L.

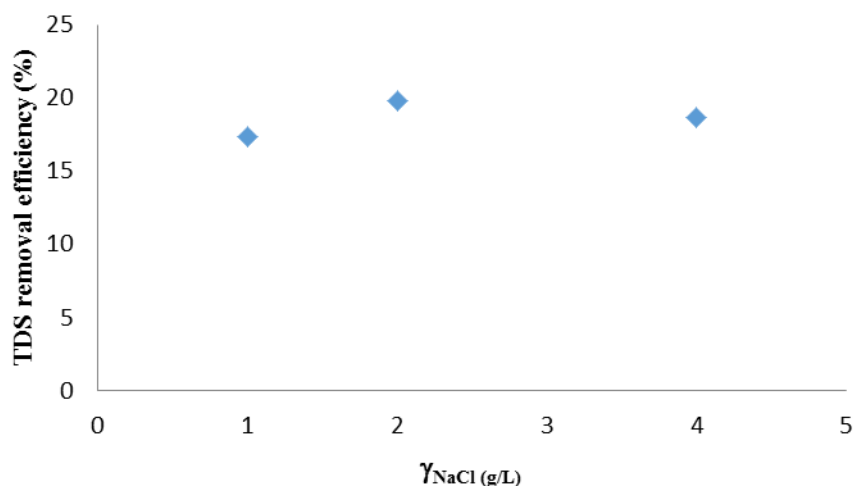


Figure 5. TDS removal efficiency in dependence of the concentration of NaCl ( $j=25$  mA/cm<sup>2</sup>,  $t=30$  min, stirring 400 rpm)

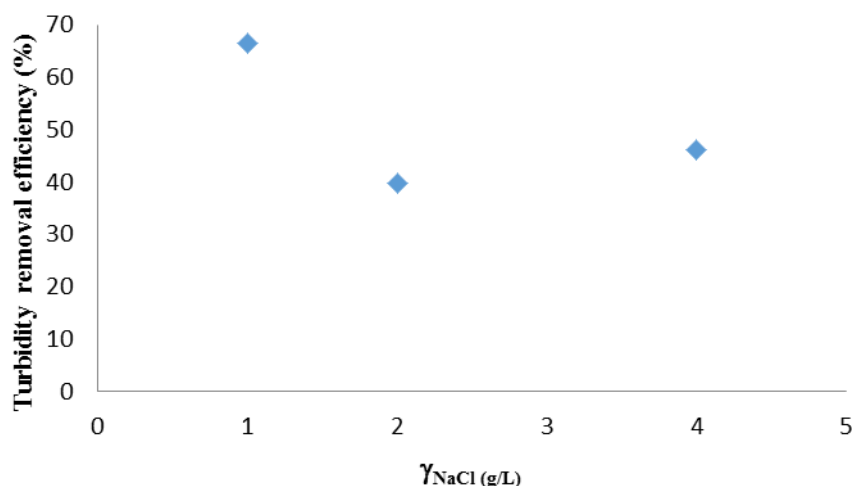


Figure 6. Turbidity removal efficiency in dependence of the concentration of NaCl  
( $j=25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=30 \text{ min}$ , stirring 400 rpm)

Figures 7 and 8 shows the impact of electrolysis duration (15; 30; 60; 90 and 120 min) on the TDS and turbidity removal efficiency. The highest removal efficiency of TDS is achieved at the electrolysis duration of 90 minutes and amounts 34,58% (Figure 7), and the highest removal efficiency of turbidity is at 60 minutes of electrolysis and amounts 96,86% (Figure 8).

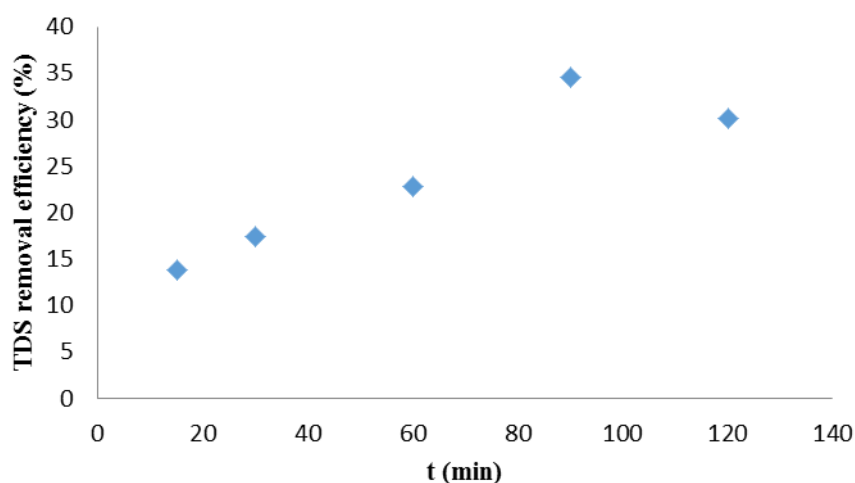


Figure 7. The impact of electrolysis duration on the removal of TDS  
( $j=25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $c_{\text{NaCl}}=1 \text{ g/L}$ , stirring 400 rpm)

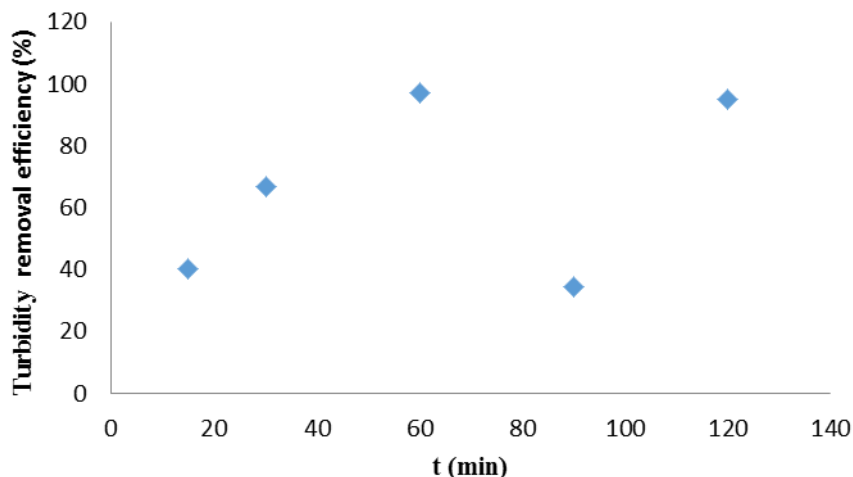


Figure 8. The impact of electrolysis duration on the removal of turbidity ( $j=25 \text{ mA/cm}^2$ ,  $c_{\text{NaCl}}=1 \text{ g/L}$ , stirring 400 rpm)

## CONCLUSION

Based on the presented results it can be conclude that the electrocoagulation process is an alternative to other methods of treatment of landfill leachate wastewater. By increasing the duration of electrocoagulation increases the removal efficiency of total dissolved solids and turbidity.

## IZVOD

U ovom istraživanju tretirane su procjedne vode visoko opterećene organskim i neorganskim materijama, elektrokoagulacijom sa željeznim elektrodama. Ispitivanje je provedeno u laboratorijskom šaržnom elektrohemijском reaktoru kapaciteta 0,25 L, sa razmakom između elektroda 1,5 cm. Uzorak procjednih voda je uzet iz regionalne sanitarne deponije "Ramići", Banja Luka. Ispitan je uticaj procesnih parametara kao što su gustina struje, pomoćni elektrolit i vrijeme trajanja elektrolize na efikasnost uklanjanja ukupno rastvorenih čvrstih supstanci (total dissolved solids - TDS) i efikasnost uklanjanja mutnoće. Maksimalna efikasnost uklanjanja TDS-a postignuta je za 90 minuta tretmana (34,98%), a maksimalna efikasnost uklanjanja mutnoće za 60 minuta tretmana (96,86%) pri gustini struje  $j=25 \text{ mA/cm}^2$  i koncentraciji pomoćnog elektrolita  $\gamma_{\text{NaCl}}=1 \text{ g/L}$ .

Ključne riječi: elektrohemijski tretman, procjedne vode, efikasnost uklanjanja

**Acknowledgements:** This work was supported in part by the Ministry of Science and Technology of the Republic of Srpska under Project 19/6-020/961-19/15.

## REFERENCES

- [1] Mojiri, A., Aziz, H., Zaman, N., Aziz, S., & Zahed, M. Powdered ZELIAC augmented sequencing batch reactors (SBR) process for co-treatment of landfill leachate and domestic wastewater. *Journal of Environmental Management*, **139** (2014), 1-14.
- [2] Aziz, S. Q., Aziz, H. A., Mojiri, A., Bashir, M., Salem, S., Amr, A. Landfil Leachate Treatment



- Using Sequencing Batch Reactor (SBR) Process: Limitation of Operational Parameters and Performance. *International Journal of Scientific Research in Knowledge*, **1**(3) (2013), 34-43.
- [3] Foul, A.A., Aziz, H.A., Isa, M.H., Hung, Y.T. Primary treatment of anaerobic landfill leachate using activated carbon and limestone: batch and column studies. *Inter. J. Environ. Waste Management*, **4** (2009), 282-290.
- [4] Kargi, F. & Pamukoglu, M. Adsorbent supplemented biological treatment of pre-treated landfill leachate by fed-batch operation. *Bioresource Technology*, **94**(3) (2004), 285-291.
- [5] Mojiri, A. Review on Membrane Bioreactor, Ion Exchange and adsorption Methods for Landfill Leachate Treatment. *Australian Journal of Basic and Applied Sciences* **5**, **5**(12) (2011), 1365-1370.
- [6] Bashir, M., Aziz, H., Yusoff, M., Aziz, S., Mohajeri, S. Stabilized Sanitary Landfill Leachate Treatment Using Anionic Resin: Treatment optimization by Response Surface Methodology. *Journal of Hazardous Materials*, **182**(1-3) (2010), 115-122.
- [7] Foo, H. & Hameed, B. An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process. *Journal of Hazardous Materials*, **171**(1-3) (2009), 54-60.
- [8] Dhas, J. Removal of COD and Colour from Textile Wastewater Using Limestone and Activated Carbon. MSc thesis. University Sains Malaysia, Cagliari, Italy: IWWG- International waste working group, 2008.
- [9] Kiliç, M., Kestioglu, K., Yonar, T. Landfill Leachate treatment by the combination of physicochemical methods with adsorption process. *Journal of Biodiversity and Environmental Sciences*, **1**(1) (2007), 37-43.
- [10] Bohdziewicz, J., Bodzek, M., Gorska, J. Application of pressure-driven membrane techniques to biological treatment of landfill leachate. *Process Biochemistry*, **36**(7) (2001), 641-646.
- [11] Trebouet, D., Schlumpf, J., Jaounen, P., Quemeneuer, F. Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical-nanofiltration process. *Water Research*, **35**(12) (2001), 2935-2942.
- [12] Ahn, D., Yun-Chul, C., Won-Seok, C. Use of coagulation and zeolite to enhance the biological treatment efficiency of high ammonia leachate. *Journal of Environmental Science and Health*, **37**(2) (2002), 163-173.
- [13] Martinen, S., Kettunen, R., Somunen, K., Soimasuo, R., Rintala, J. Screening of physical-chemical methods for removal of organic material, nitrogen and toxicity from low strength landfill leachates. *Chemosphere*, **46**(6) (2002), 851-858.
- [14] Chiang, L. & Chang, C. Electrochemical oxidation combined with physical-chemical pretreatment processes for the treatment of refractory landfill leachate. *Environmental Engineering Science*, **18**(6) (2001), 369-378.
- [15] Lin, S. & Chang, C. Treatment of landfill leachate by combined electro-fenton oxidation and sequencing batch reactor method. *Water Research*, **34**(17) (2000), 4243-4249.
- [16] Lacasa, E., Canizares, P., Saez, C., Fernandez, F. J., Rodrigo, M. A. Electrochemical phosphates removal using iron and aluminium electrodes. *Chemical Engineering Journal*, **172**(1) (2011), 137-143.
- [17] Malinovic, B.N., Malinovic, T., Bunic, S.: Treatment of cyanides in a flow electrochemical reactor, XXIV International Conference "Ecological Truth", Eco-Ist'16, Vrnjacka Banja, 12-15 June 2016, 398-407
- [18] Ilhan, F., Kurt, U., Apaydin, O., Talha Gonullu, M. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials*, **154**(1-3) (2008), 381-389.
- [19] Kabuk, H. A., Ilhan, F., Avsar, Y., Kurt, U., Gonullu, M. T. Investigation of Leachate treatment with Electrocoagulation and Optimization by Response Surface Methodology. *Clean-Soil, Air, Water*, **41** (2013), 1-7.
- [20] Mussa, Z. H., Othman, M. R., Abdullah, M. P.: Electrocoagulation and Decolorization of Landfill Leachate. *Bangi, Selangor: School of Chemical Science and Food Technology, Faculty of*

Science and Technology, University Kebangsaan, Malaysia, 2013.

[21] Norma, D., Fernandes, A., Pacheco, M., Ciríaco, L., Lopes, A. Electrocoagulation and Anodic Oxidation Intergrated Process to Treat Leachate from a Portuguese Sanitary Landfill. *Portugaliae Electrochimica Acta*, **30**(3) (2012), 221-234.

[22] Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Blais, J.-F., Mercier, G. Heavy Metals Removal from Acidic and Saline Soil Leachate Using Either Electrochemical Coagulation or Chemical Precipitation. *Journal of Environmental Engineering*, **132**(5) (2006), 545-554.

## UTICAJ NEKIH NEORGANSKIH DISPERZANATA NA FLOKULACIJU LIMONITNOG MULJA

**Stručni rad**

Svjetlana Sredić<sup>1</sup>, \*Ljiljana Tankosić<sup>1</sup>, \*Milena Kostović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Rudarski fakultet Prijedor, Univerzitet u Banjoj Luci, ljiljana.tankosic@unibl.rs

<sup>2</sup>Rudarsko-geološki fakultet Beograd, Univerzitet u Beogradu, kostovic@rgf.bg.ac.rs

U pripremi i preradi ruda gvožđa često se kao jalovina javlja mulj koji sadrži značajan procenat gvožđa. Jedan od najviše istraživanih problema u procesu pripreme mineralnih sirovina danas je izdvajanje korisnih komponenti iz muljeva. Jedna od metoda koju je moguće primijeniti za izdvajanje korisnih komponenti je selektivna flokulacija. Prirodni sistemi su vrlo složeni i brojni faktori utiču na ponašanje pojedinih minerala u procesu selektivne flokulacije. U ovom radu je prikazan dio istraživanja uticaja prisustva nekih neorganskih disperzanata na efekte flokulacije u otpadnom mulju postrojenja za pripremu ruda gvožđa (magnetna separacija) u Rudniku Omarska kod Prijedora (BiH). Ovaj mulj se sastoji od rude gvožđa limonitnog tipa, gline i kvarcnog pijeska, sa niskim udjelom čvrste faze (oko 10%) i finoćom čestica  $<15 \mu\text{m}$ . Efikasnost flokulacije je ispitivana u prisustvu anjonskih i katjonskih flokulanata na bazi poliakrilamida, u prisustvu neorganskih disperzanata: natrijum-heksametafosfata, natrijum-pirofosfata i natrijum-silikata. Ispitivanja su vršena na  $\text{pH} \approx 6,8$ , što odgovara uslovima kada je površinsko naelektrisanje limonita u blizini izoelektrične tačke. Takođe je ispitivana promjena površinskog naelektrisanja u prisustvu odabranog neorganskog disperzanta primjenom DRIFT metode. Istraživanja su pokazala da efikasnost flokulacije zavisi od vrste flokulanata, uslova pri kojim se flokulacija vrši kao i od prisustva disperzanata.

Ključne riječi: mulj, selektivna flokulacija, neorganski disperzanti, flokulanti

### 1. UVOD

Dugogodišnjom eksploatacijom mineralnih sirovina velikim dijelom su potrošene rezerve sa visokim sadržajem korisnih minerala, pa je značaj razvoja i unapređenja metoda pripreme mineralnih sirovina sve veći. Posebno je značajan razvoj postupaka koncentracije sitnih klasa krupnoće jer su decenijama sitne klase ( $-1 \text{ mm}$ ) tretirane kao otpad, odnosno potencijalna, sekundarna sirovina. U postupcima koncentracije korisnih minerala iz muljeva ( $-0,05 \text{ mm}$ ) poslednjih godina nalazi primjenu selektivna flokulacija kao prethodna faza, flotacijske ili magnetske koncentracije ruda u cilju povećavanja kinetike procesa [1-6]. Selektivna flokulacija jedne vrste minerala uz istovremenu disperziju sitnih čestica druge vrste minerala, sa naknadnim odvajanjem dispergovane od flokulirane faze sve više se primjenjuje kao postupak koncentracije minerala iz mulja. Ovi postupci našli su primjenu i u koncentraciji minerala gvožđa iz muljeva sa [7-13]. Za nas su posebno interesantna istraživanja vršena na limonitnim muljevima. Posebno su interesantni muljevi koji sadrže preko 52% Fe iz kojih je, za izdvajanje limonita, jedini problem efikasno odvajanje tečne faze. Ukoliko se problem ne može riješiti u procesu zgušnjavanja i filtriranja, pri vrlo visokim razlikama u pritiscima, moguće je primijeniti postupak flokulacije čestica limonita u cilju povećanja kinetike odvodnjavanja. Grupa oksidnih minerala gvožđa obuhvata okside gvožđa (hematit, magnetit) i hidratizane okside - hidrokside i/ili oksihidrokside (zajedničkim imenom limoniti). Ruda gvožđa iz ležišta Omarska kod Prijedora (Bosna i Hercegovina) je limonit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{ nH}_2\text{O}$ ), u kojoj preovladava mineral getit,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , a kao

osnovne primjese su prisutni glina i kvarc [14]. Već više godina provode se istraživanja flokulacije muljeva sa visokim sadržajem gvožđa i primjene selektivne flokulacije limonita kada se radi o muljevima sa sadržajem gvožđa koji je ispod limitiranog za koncentrat gvožđa. Limonitni mulj ( $90\% - 9 + 0,0 \mu\text{m}$ ) koji mi tretiramo u ovom radu po svojim karakteristikama nalazi se između koloidno-disperznih sistema (veličina čestica je između 1 i 100 nm), koji se može destabilizovati i grubo disperznog sistema (čestice veće od 100 nm)-sistem je nestabilan. Čvrstu fazu u ovakvim sistemima karakteriše visoka specifična površina i visoko naelektrisanje površina; čestice su u stalnom pokretu zbog bombardovanja molekula disperzionog medijuma (Braunovo kretanje); zbog visoke površine čestice imaju dosta aktivne površine za adsorpciju različitih jona ili molekula iz tečne faze. Za djelovanje disperzanata važna karakteristika je naelektrisanje površine minerala. Tačka nultog naelektrisanja – izoelektrična tačka (PZC, eng. Point of zero charge) predstavlja pH pri kojem je ukupno naelektrisanje površine nula. PZC je parametar koji govori o protonaciji-deprotonaciji površine minerala u vodenim rastvorima i važno ga je poznavati pri izboru površinski aktivnih reagenasa, s obzirom da  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  definiše afinitet površine minerala prema jonskim polielektrolitima koji se koriste kao disperzanti ili surfaktantima, koji se najčešće koriste za flokulaciju čestica minerala. Istovremeno, veoma sitna zrna imaju dosta aktivne površine za adsorpciju i mogućnost da se lakše nađe flokulant čijim korišćenjem možemo kontrolisati flokulaciju [15]. Ako se radi o monodisperznim sistemima sve čestice su istoimeno naelektrisane pa se radi o veoma stabilnim sistemima. Da bi se ostvarilo taloženje čestica, po Derjaginu [16] potrebna je elektroneutralizacija njihovih površina što se postiže dodavanjem jona disperganata koji neutrališu naelektrisanu površinu čestica. Ako se radi o polidisperznim, polimineralnim sistemima čestice različitih minerala mogu biti istoimeno ili raznoimeno naelektrisane. Ukoliko su istoimeno naelektrisane imamo stabilnu suspenziju, a ukoliko su raznoimeno naelektrisane imamo mogućnost neselektivne flokulacije pod dejstvom elektrostatičke sile privlačenja raznoimeno naelektrisanih zrna i ubrzenog taloženja. Izbor disperzanta je važan parametar u selektivnoj stabilizaciji suspenzije i razvijanju uspješne šeme razdvajanja. Za selektivnu flokulaciju, izbor disperzanta postaje komplikovaniji jer je poželjno da selektivno razdvaja zrna minerala i jalovine ili/i da blokira adsorpciju polimera na površini jedne vrste minerala (ili korisnih ili minerala jalovine). Poznato je da, kada je prirodna ruda, ona se sastoji od jedne ili više komponenti jalovine, sitno distribuiranih u rudnom tijelu, te se preko površine osnovne mineralne komponente (u ovom slučaju limonit) formira premaz od finih čestica minerala jalovine (u ovom slučaju glina i kvarc). U ovom slučaju, selektivno dispergovanje čestica limonita i minerala jalovine može izostati, jer disperzant ne prepoznaje selektivno površine [17]. Procesne varijable kojima se obično procjenjuje efikasnost procesa su brzina taloženja flokula, procenat čvrstog u talogu, zapremina ili visina taloga ili zapremina ili visina izbistrenog rastvora.

U okviru istraživanja flokulacije muljeva sa visokim sadržajem gvožđa iz Rudnika Omarska i primjene selektivne flokulacije ispituju se ponašanja komponenti mulja pojedinačno, kao i samog mulja, u prisustvu neorganskih disperzanata: natrijumheksametafosfat (NHMP), natrijumpyrofosfat (NPP), natrijum silikat (NS) i flokulanata na bazi poliakrilamida u različitim uslovima (vrijeme i način kondicioniranja, pH vrijednost sredine, različite dozaže disperzanata i flokulanata). Sva istraživanja se vrše na prirodnim uzorcima, uzetim sa površinskog kopa u Omarskoj. U ovom radu je prikazan dio istraživanja uticaja prisustva tri različita neorganska disperzanta na efekte stabilnosti disperzije i flokulacije prirodnog limonita, kao jedne od komponenti mulja. Ispitivanja su vršena na  $\text{pH} \approx 6,8$  (u blizini izoelektrične tačke limonita) i  $\text{pH} \approx 10$ , kada su vrijednosti elektrokinetičkog potencijala limonita negativne.

## 2. MATERIJALI I METODE

### 2.1. MATERIJALI

#### Uzorak rude

Za ispitivanja je korišten uzorak limonita koji je uzet sa površinskog kopa "Buvač" u Omarskoj. Uzorak je usitnjen u laboratoriji Kontrole kvaliteta rudnika "Omarska" na mlinu sa diskovima RETSCH do krupnoće  $75\% < 15 \mu\text{m}$ . Sadržaj Fe u uzorku je 53,18% .

#### Reagensi

U eksperimentima su korišćeni natrijumheksametafosfat,  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ , (NHMP), natrijumpyrofosfat,  $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , (NPP) i natrijum silikat (vodeno staklo),  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , (NS) kao disperzanti. Svi disperzanti su p.a. čistoće, proizvođača Lach-Ner, s.r.o. (Češka Republika).

Sintetički flokulant SUPERFLOC A100 (anjonski poliakrilamid, proizvođač Kemira) je pripreman prema uputstvu koje daje proizvođač reagenasa [18]. Flokulant i disperzanti su pripremani kao rastvori u destilovanoj vodi a koncentracija osnovnih rastvora flokulanta je iznosila 0,5%, natrijumheksametafosfata i natrijum pirofosfata  $0,002 \text{ mol/dm}^3$  i rastvor natrijum silikata 2%.

Ostali reagensi, modifikatori tipa regulatora pH sredine, kao što su NaOH, HCl i NaCl su p.a. čistoće, proizvođača Lach-Ner, s.r.o. (Češka Republika), a korišćeni su kao rastvori pripremljeni sa destilovanom vodom.

### 2.2. METODE

#### Određivanje naelektrisanja površine limonita

Određivanja su vršena mjerenjem elektrokinetičkog potencijala limonita u funkciji pH. Prikazivanje je dato na osnovu naših ranijih mjerenja prema detaljno prikazanom postupku [14,19].

#### Određivanje izoelektrične tačke

Izoelektrična tačka ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) prirodnog limonita nakon djelovanja različitih količina NHMP kao disperzanta je određivana pH "drift" metodom. pH 0,01M rastvora NaCl je podešavan na vrijednosti 3,6,8 i 10, dodavanjem HCl ili NaOH. Destilovana voda je prethodno kuvana da bi se odstranio rastvoreni  $\text{CO}_2$  i stabilizovao početni pH. Sva ostala procedura je rađena bez prisustva vazduha. Prethodno osušeni uzorak limonita (0,15 g) je dodavan u 50 ml rastvora sa podešenim stabilnim početnim pH. U zatvorenim plastičnim posudama uzorci su miješani 24 sata na temperaturi  $25^\circ\text{C}$  (magnetna mješalica, 2000o/min). Uzorci su filtrirani (filter-papir Whatman 42) i mjerena konačna pH vrijednost.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  je dobijen iz grafičkog prikaza finalnog pH u odnosu na početni i predstavlja tačku u kojoj su finalni i početni pH jednaki. Za mjerenje pH vrijednosti korišten je laboratorijski pH-metar tip SENSION<sup>TM</sup> pH31, proizvođača HACH Lange GmbH.

#### Opiti taloženja

Svi opiti taloženja limonita su vršeni u menzurama zapremine 100. Masa čvrstog uzorka (13,7g) je korištena da bi se postigao odnos koji odgovara približno mulju u industrijskim uslovima, a koji iznosi ~12% čvrste supstance. Uslovi kondicioniranja (vrijeme, brzina i način miješanja) su određeni ranije [20]. Ispitivanja su vršena u funkciji vrste i potrošnje disperzanata na pH 6,8, što odgovara uslovima kada je površinsko naelektrisanje limonita u blizini izoelektrične tačke i na pH 10, što odgovara najpovoljnijim uslovima za djelovanje ovih disperzanata u dosad istraživanim sličnim sistemima [17].

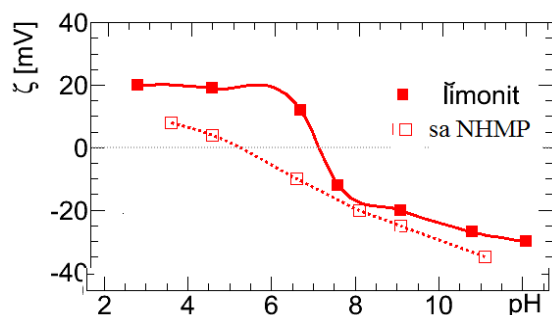
Nakon kondicioniranja rude u destilovanoj vodi u trajanju od 2 min, dodavan je disperzant i vršeno kondicioniranje u trajanju od 5 minuta. Uzorak se taloži 30 min i vrši se odvajanje izbistrenog rastvora od taloga. Talog i preliv su odvojeno sušeni na temperaturi od 105<sup>0</sup> C nakon čega se mjerene mase taloga i ukupnih suspendovanih čestica iz preliva. Praćenje uticaja disperzanta na sabilnost suspenzije vršeno je mjerenjem visine stuba dispergovane faze (preliv) i taloga, odmuljivanjem i određivanjem mase čvrstog u talogu i mase čvrstog u prelivu, izraženih u masenim % u odnosu na masu početnog uzorka. Djelovanje flokulanta A100 u prisustvu disperganata ispitivano je odvojeno na suspenzijama spravljениh od taloga i preliva. Naime, nakon djelovanja različitih disperzanata, talog i preliv su odvajani, sušeni i vagani. U osušeni talog i preliv dodavana je destilovana voda do postizanja uslova u kojima su rađeni svi eksperimenti (oko 12% čvrste supstance). Ovaj postupak je usvojen da bi se odvojio disperzant iz rastvora i spriječilo njegovo naknadno djelovanje poslije dodavanja flokulanta. S druge strane, na ovaj način smo pratili selektivnost djelovanja disperzanta, odnosno da li postoji mogućnost da on blokira djelovanje flokulanta na čestice iz taloga ili preliva. Količina i vrsta flokulanta su određeni u ranijim ispitivanjima [14].

Za vaganje uzoraka korištena je analitička vaga proizvođača Mettler i tehnička vaga proizvođača Tehnica, a za miješanje uzoraka laboratorijska magnetna mješalica, tip ARE, proizvođač VELP Scientifica.

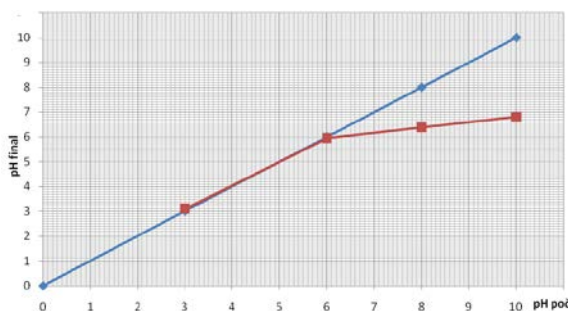
### 3. REZULTATI I DISKUSIJA

#### 3.1. UTICAJ NATRIJUMHEKSAMETAFOSFATA (NHMP) NA NAELEKTRISANOST POVRŠINE I IZOELEKTRIČNU TAČKU LIMONITA

Elektrokinetički potencijal limonita bez i u prisustvu NHMP, određen mjerenjem elektroforetske pokretljivosti čestica prikazan je na sl.1. Izelektrična tačka ( $pH_{PZC}$ ), odnosno tačka nultog naelektrisanja iznosi 7 za limonit i  $pH_{PZC}$  5 za limonit u prisustvu NHMP [19]. Ova promjena ukazuje na adsorpciju anjona heksametafosfata u uslovima kada je  $pH < pH_{PZC}$ . Povećanje negativnih vrijednosti naelektrisanja u prisustvu NHMP u uslovima kada je  $pH > pH_{PZC}$ , a elektrokinetički potencijal negativan dolazi do adsorpcije disperzanta koja je, prema tome, potencijal određujuća. Na sl. 2 prikazani su rezultati određivanja izoelektrične tačke limonita pri potrošnji NHMP od 50g/t primjenom "drift" metode. Na isti način su određene vrijednosti  $pH_{PZC}$  i u druga dva slučaja (80g/t i 100g/t).



Sl. 1. Elektrokinetički potencijal limonita bez i u prisustvu NHMP



Sl. 2. Grafički prikaz određivanja  $pH_{PZC}$  "drift" metodom

Dobijene vrijednosti  $pH_{PZC}$  za limonit sa NHMP u količinama 50g/t, 80g/t i 100g/t su 5,0; 4,5 i 4,2, respektivno. Vidi se da dodatak NHMP pomjera izoelektričnu tačku limonita ka nižim

vrijednostima, što je u skladu sa ranije dobijenim podacima, kao i da  $pH_{PZC}$  se pomjera ka nižim pH sa porastom količine dodatog reagensa, što ukazuje na zavisnost adsorpcije anjona heksametafosfata od količine prisutnih jona u rastvoru.

### 3.2. OPITI TALOŽENJA

Rezultati ispitivanja uticaja vrste i potrošnje disperzanata pri pH vrijednostima 6,8 i 10 prikazani su u tabeli 1. Rezultati su prikazani preko % učešća masa taloga i ukupnih suspendovanih čestica preliva (tečnost iznad taloga) u odnosu na početnu masu uzorka.

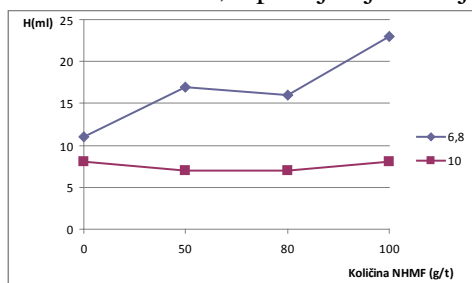
Tabela 1. Vrsta i potrošnja disperzanata, pH vrijednost i % učešće masa preliva i taloga

Naziv disperzanta	Potrošnja, g/t	Talog, %		Preliv, %	
		pH 6,8	pH 10	pH 6,8	pH 10
Bez disperzanta	-	100,00	83,60	0,00	16,40
$Na_6P_6O_{18}$	50	99,63	82,66	0,37	17,34
	80	99,63	86,65	0,37	13,35
	100	99,67	83,00	0,33	17,00
$Na_2H_2P_2O_7$	50	99,92	80,90	0,08	19,10
	80	99,62	82,83	0,38	17,17
	100	99,23	80,74	0,77	19,26
$Na_2SiO_3$	300	94,00	84,62	6,00	15,38
	500	94,00	80,00	6,00	20,00
	1000	97,31	85,00	2,69	15,00

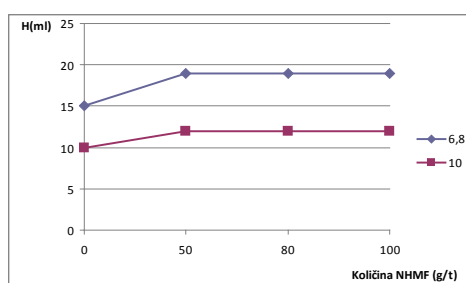
Rezultati prikazani u tabeli 1 i slikama 1 i 2. pokazuju da se smanjivanjem naelektrisanja stvaraju uslovi za taloženje zrna limonita i to u dobroj korelaciji sa izoelektričnom tačkom, što se podudara sa stavovima Derjagina (16) i drugih istraživača poslije njega koji su ispitivali korelaciju naelektrisanja površina čestica i njihovo taloženje. Generalno veća količina suspendovanih čestica pri pH10 ukazuje na veću stabilnost disperzije pri ovoj pH.

#### 3.2.1. UTICAJ NATRIJUMHEKSAMETAFOSFATA (NHMP) NA STABILNOST DISPERZIJE I FLOKULACIJU

Ispitivanja uticaja NHMP na taloženje limonita na pH 6,8 i 10 u funkciji potrošnje disperzanta prikazani su na sl. 3, a poslije djelovanja flokulanta na sl. 4.



Slika 3. Dijagram taloženja limonita djelovanjem  $Na_6P_6O_{18}$



Slika 4. Dijagram taloženja limonita djelovanjem  $Na_6P_6O_{18}$  i flokulanta A100

Sa dijagrama na sl.3 se jasno vidi da je visina stuba taloga manja pri pH 10 što opet ukazuje na veću stabilnost disperzije pri ovoj pH.

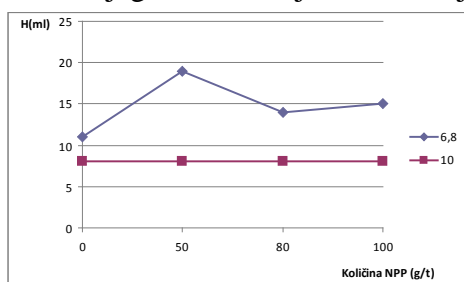
Kada je u pitanju doziranje disperzanta pri pH 6,8, uočava se najveća stabilnost disperzije za količinu dodatog disperzanta 80 g/t. Stub iznad taloga je nakon 30 min potpuno bistar pri potrošnji od 50 g/t što ukazuje na heterokoagulaciju, odnosno, sve prisutne čestice bez razlike se talože. U prisustvu većih količina disperzanta u posmatranom vremenu se uočava razlika, dio čestica ostaje dispergovan.

Dijagram taloženja taloga nakon dodavanja flokulanta A100 u novospravljenju suspenziju, pri pH vrijednostima 6,8 i 10 prikazan je na slici 4. S obzirom na male mase nije bilo moguće pratiti taloženje preliva u naknadno spravljenju suspenziji, po standardnoj proceduri, ali se moglo konstatovati da dodavanje flokulanta, dovodi do taloženja, tako da nije uočena selektivnost u djelovanju flokulanta na odvojenim frakcijama.

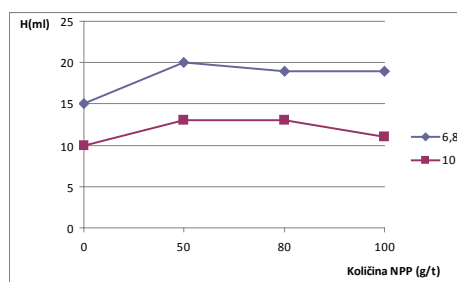
Iz dijagrama na slici 4. se vidi da je visina stuba flokuliranog taloga veća na pH 6,8 nego na pH 10, ali da ni u jednom slučaju količina dodatog disperzanta ne igra ulogu pri flokulaciji. Ako se poredi efikasnost uvođenja flokulanta, može se primijetiti da pri pH 10 dolazi do povećanja flokulacije, dok na pH 6,8 uvođenje flokulanta nema uticaja.

### 3.2.2. UTICAJ NATRIJUMPIROFOSFATA (NPP) NA STABILNOST DISPERZIJE I FLOKULACIJU

Na slici 5 je prikazan dijagram taloženja limonita u prisustvu NPP pri vrijednostima pH 6,8 i 10, a na slici 6 dijagram taloženja limonita djelovanjem NPP i flokulanta A100.



Slika. 5. Dijagram taloženja limonita djelovanjem Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



Slika. 6. Dijagram taloženja limonita djelovanjem Na<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i flokulanta A100

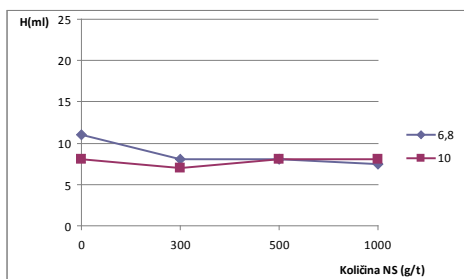
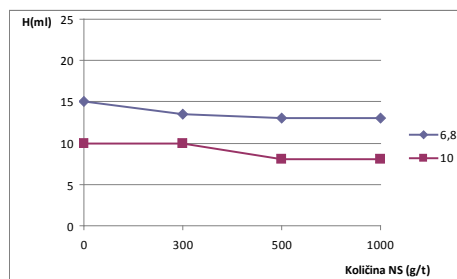
Generalno, trend nižeg stuba taloga, odnosno stabilnije disperzije pri pH 10 ukazuje na sličnost sa NHMP, pri čemu količina dodatog disperzanta ne utiče na visinu stuba disperzne faze pri ovom pH. Pri vrijednosti pH 6,8, primjećuje se veći uticaj količine dodatog reagensa na stabilnost disperzije pri čemu je stub iznad taloga u posmatranom vremenu najviši pri 80 g/t. Međutim stub iznad taloga je znatno zamućeniji sa povećanjem potrošnje na 100 g/t gdje je zbog zamućenosti otežano praćenje taloženja što ukazuje na manju količinu dispergovanih čestica i veću stabilnost disperzije.

Nakon uvođenja flokulanta, može se konstatovati da je, kao i u slučaju dodatka NHMP visina stuba flokuliranog taloga veća na pH 6,8 nego na pH 10, ali da uvođenje flokulanta u ovom slučaju pri obe pH vrijednosti povećava flokulaciju (više izraženo pri pH 10). Ovdje se primjećuje i nešto veći uticaj količine disperzanta, s tim da je visina taloga najmanja u slučaju dodatka najveće količine disperzanta.

### 3.2.3. UTICAJ NATRIJUM SILIKATA (NS) NA STABILNOST DISPERZIJE I FLOKULACIJU

Na slici 7 je prikazan dijagram taloženja limonita u prisustvu NS a na slici 6 dijagram taloženja suspenzije taloga, nakon dodavanja flokulanta A100, pri vrijednostima pH 6,8 i 10.



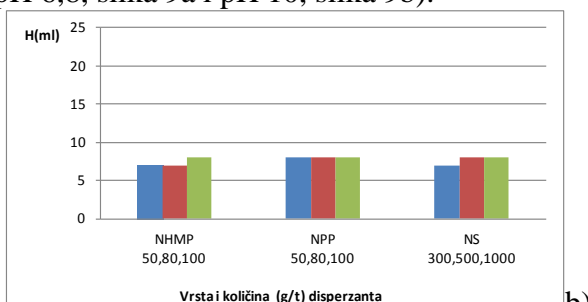
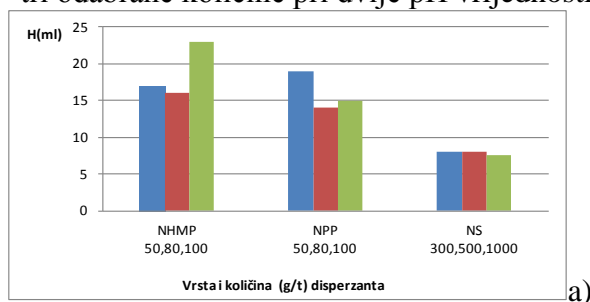

 Slika 7. Dijagram taloženja limonita djelovanjem djelovanjem  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 

 Slika 8. Dijagram taloženja limonita  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  i flokulanta A100

Dodavanjem NS, na obe vrijednosti pH dolazi do pojave stabilne suspenzije i kao što se može vidjeti na dijagramu (slika 7), gotovo da nema razlike u visini stuba taloga, bez obzira na promjenu pH vrijednosti i količinu dodatog disperzanta.

Uvođenjem flokulanta, na obe vrijednosti pH dolazi do efikasnijeg taloženja, nivo taloga sa disperzantom (slika 7) niži je nego poslije dodavanja flokulanta (slika 8).

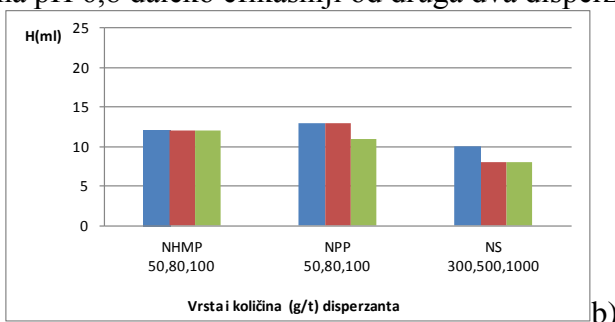
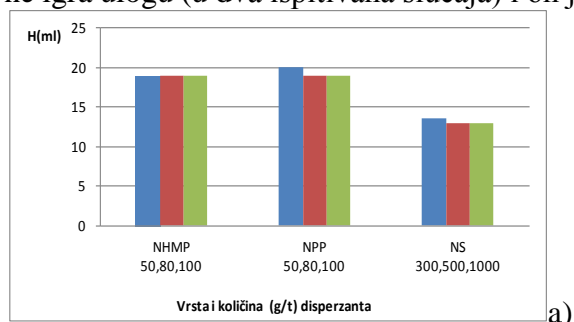
### 3.2.4. UPOREDNI PRIKAZ DJELOVANJA KORIŠTENIH DISPERZANATA

Na slikama 9 i 10 dati su grafički prikazi uticaja NHMP, NPP i NS na stabilnost disperzije prirodnog limonita. Poređene su visine taloga nakon djelovanja tri različita disperzanta, dodavana u tri odabrane količine pri dvije pH vrijednosti (pH 6,8, slika 9a i pH 10, slika 9b).



Slika 9. Uticaj disperzanata na stabilnost disperzije pri pH 6,8 a) i pH 10 b)

Iz visine stubova taloga može se primijetiti da su NHMP i NPP efikasniji na pH 10, dok kod NS pH ne igra ulogu (u dva ispitivana slučaja) i on je na pH 6,8 daleko efikasniji od druga dva disperzanta.



Slika 10. Uticaj disperzanata na flokulaciju pri pH 6,8 a) i pH 10 b)

Količina dodatog disperzanta ne igra ulogu pri flokulaciji sa flokulantom A100 u slučaju NHMP, dok u slučaju NPP i NS bolji rezultati se postižu sa manjom količinom disperzanta. U sva tri slučaja je primijećena veća zapremina taloga pri pH 6,8, ali na toj pH su dobijene manje stabilne disperzije, sa više istaložene supstance (tabela 1), što ukazuje na neselektivno taloženje prisutnih čestica pa su u cilju postizanja selektivnosti interesantnija dalja ispitivanja pri pH 10.

#### 4. ZAKLJUČAK

Na osnovu provedenih istraživanja uticaja disperzanata na flokulaciju limonita, može se zaključiti:

- Uticaj NHMP na izoelektričnu tačku limonita zavisi od količine dodatog reagensa i to tako da je pomjera ka nižim vrijednostima sa povećanjem količine NHMP, što je važno znati pri odabiru flokulanata
- Određivanja izoelektrične tačke limonita u prisustvu NHMP primjenom "drift" metode pokazalo je dobro slaganje sa ranijim rezultatima dobijenim mjerenjem elektrokinetičkog potencijala, što ukazuje da postoji mogućnost korišćenja ove metode
- Svi ispitivani disperzanti daju stabilne disperzije na pH 10, pri čemu na stabilnost disperzije pri ovoj vrijednosti pH ne utiče značajno količina dodatog disperzanta
- Na pH 6,8 najstabilnija disperzija se postiže sa NS bez obzira na njegovu količinu, dok su NHMP i NPP u ovim uslovima najefikasniji kada se dodaju u količini 80 g/t
- Razdvajanjem taloga od tečnosti iznad njega (preliv) nakon djelovanja disperzanta je pokazalo da se dobijaju frakcije koje se pri flokulaciji, uz korišćenje anjonskog flokulanta A100, različito ponašaju. Talog flokulira na obe ispitivane pH vrijednosti, dok suspendovane čestice iz preliva flokuliraju na pH 6,8 ali ne i na pH10. Količina dodatog disperzanta ne igra ulogu pri flokulaciji sa flokulantom A100 u slučaju NHMP, dok u slučaju NPP i NS bolji rezultati se postižu sa manjom količinom disperzanta
- Dalja istraživanja uticaja disperzanata su planirana u cilju određivanja uticaja istih disperzanata pri istim uslovima na uzorke gline i kvarca, kao osnovnih primjesa u mulju, što treba da ukaže na eventualnu selektivnost u njihovom djelovanju, uz određivanje sastava odvojenih frakcija.

#### LITERATURA:

1. P.K. Weissenborn, L.J. Warren and J.G. Dunn, "Optimization of selective flocculation of ultrafine iron ore", Int. J. Miner. Process., vol. 42, , (1994). 191-213.
2. S.A.R. Shankar, Pradip , M.G. Deo, R.A. Kulkarni, and S. Gundiah, "Selective flocculation of iron oxide-kaolin mixtures using a modified polyacrylamide flocculant", Bulletin of Mat. Sci., vol. 10,( 1988). 423-433.
3. P. Somasundaran, V. Runkana, Selective flocculation of fines, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, Vol. 10 Special Issue, ( 2000), 8-11.
- 4.F.F.O. Orumwense, J.C.Nwachukwu, Flocculation studies on hematite-silica system using polymeric flocculants, Indian Journal of Chemical Technology, Vol.7,(January 2000). 23-29.
5. L. Panda, B. Das, D.S. Rao and B.K. Mishra, Selective Flocculation of Banded Hematite Quartzite (BHQ) Ores, The Open Mineral Processing Journal, (2011), 4, 45-51.
6. Hussin A. M. Ahmed, Gamal M. A. Mahran, Processing of Iron Ore Fines from Alswaween Kingdom of Saudi Arabia, Physicochem.Probl.Miner.Process, (2013)ISSN 2084-473549(2), , 419-430
7. J.Mohan Kumar, G.Bhaskar Raju, Interaction Of Cationic Collector At Mineral/Water Interface And Its Efficacy On The Beneficiation Of Iron Ores, International Journal of Research in Engineering & Advanced Technology, Volume 3, Issue 5, (Oct -Nov, 2015) ISSN: 2320 – 8791
8. Plinio Eduardo Praes, Rodrigo Oscar de Albuquerque, Antonio Furquim Oliveira Luz:

- Recovery of Iron Ore Tailings by Column Flotation, Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering, (2013), 1, 212-216
9. M. M. Braga Junior, A. E. C. Peres: Effect of Coarse Quartz Scalping on the Reverse Cationic Flotation of Iron Ore, Revista de la Facultad de Ingenieria, 25 (2011) 1-9
  10. T.V.Vijaya Kumar, D. S. Rao, S.Subba Rao, S.Prabhakar and G.Bhaskar Raju, Reverse flotation studies on an Indian low grade iron ore slimes, International Journal of Engineering Science and Technology Vol. 2(4), (2010), 637-648
  11. A.C. Araujo, P.R.M. Viana, A.E.C. Peres, Reagents in iron ores flotation, Minerals Engineering Volume 18, Issue 2, ( 2005), 219–224
  12. Mark Ma, Froth Flotation of Iron Ores, International Journal of Mining Engineering band Mineral Processing, 2012, 1(2), 56-61, doi:10.5923/j.mining.20120102.06
  13. M. I. Abro, A. G. Pathan, Bohm Andreas and A. H. Mallah, Effect of Various Parameters on the Dispersion of Ultra Fine Iron Ore Slurry. Part-1., Pak. J. Anal. Environ. Chem. Vol. 10, No. 1 & 2 (2009), 34-38
  14. Lj.Tankosić, Mogućnost koncentracije limonita iz mulja selektivnom flokulacijom i odmuljivanjem, Magistarski rad, RGF Beograd, 2012.
  15. H. I. Adegoke1, F. A. Adekola, O. S Fatoki, B. J. Ximba, Sorptive Interaction of Oxyanions with Iron Oxides: A Review, Pol. J. Environ. Stud. Vol. 22, No. 1 (2013), 7-24
  16. Derjaguin B & Landau L. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solution of electrolytes. Acta Physicochim. URSS 14:633-62. 1941.
  17. Milošević, S., Suspenzije: Aspekti selektivne koncentracije dijela čvrste faze i razdvajanja čvrste i tečne faze, Višefazni disperzni sistemi, ITNMS Knjiga 4, Beograd, 1997, str 47-117.
  - 18.Cytec Industries Inc, Cytec Mining Chemicals Handbook,. All Right Reserved, 1976, 1989, (2002.), 187-202.
  19. Tankosic Lj., Calic N., Kostovic M., Selective flocculation of limonite and clay by polyacrylamides, XVI Balkan mineral processing congres, Belgrade, 17<sup>th</sup>-19<sup>th</sup> (June 2015).
  - 20.LJ.Tankosić, S.Sređić, N.Ćalić, M.Kostović, Uticaj kondicioniranja na brzinu taloženja limonita, gline i kvarca, Rudarsko-geološki forum, Prijedor,.2016. str 369-377

## EFFECTS OF SOME INORGANIC DISPERSANTS ON FLOCCULATION CHARACTERISTICS OF LIMONITE SLUDGE

Svjetlana Sredic<sup>1</sup>, \*Ljiljana Tankosic<sup>1</sup>, \*Milena Kostović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of mining Prijedor, University of Banja Luka, ljiljana.tankosic@unibl.rs

<sup>2</sup>Faculty of mining and geology, University of Belgrade, kostovic@rgf.bg.ac.rs

In the mineral processing of iron ores often occurs as a waste material sludge contains a significant percentage of the iron. One of the most studied problems in the mineral processing today is the separation of useful components from sludge. Selective flocculation is one of the methods that can be used to extract useful components. Natural systems are very complex and many factors influence the behavior of certain minerals in the process of selective flocculation. This paper presents the part of the research of impact of the presence of some inorganic dispersants to effect flocculation in sewage sludge treatment plant of iron ore (magnetic separation) in the mine Omarska, near Prijedor (BiH). This sludge consists of iron ore limonite, clay and quartz sand, with a low solids (about 10% ) and the particle sizes of <15 microns. For purposes of research possibilities of using selective flocculation it was examined the behavior of sludge components individually as well as the sludge in the presence of inorganic dispersants: natrijumheksametafosfat (NHMP) natrijumpyrofosfat (NPP), sodium silicate (NS) and flocculants on the basis of the polyacrylamide in the different conditions (time and method of conditioning, the pH of the environment, the different dosages of flocculants and dispersants). All studies are conducted on natural samples, taken from the Omarska open pit. In this paper we present the research on the effect the presence of three different inorganic dispersant effects on the stability of the dispersion and flocculation of natural limonite, as one of the components of the sludge. Tests were performed on 6,8≈pH (near the isoelectric point of limonite) and pH ≈ 10, when the value of electrokinetic potential negative limonite. It was also investigated the change of surface charge in the presence of selected inorganic dispersant by DRIFT technique. Monitoring the impact of a dispersant to stability of the suspensions was performed by measuring the amount of the dispersed phase (dressing) and the solid, and the determination of mass of solid in the slurry and the weight of the solids to the overflow, expressed in% by weight relative to the weight of the initial sample. Influence NHMP to the isoelectric point of limonite depends on the amount of added reagent in a way that is shifting towards lower values with increasing amounts of NHMP. All of the tested dispersants give a stable dispersion of limonite at a pH of 10. By separating the precipitate from the liquid above it (dressing) after application of a dispersant showed that fractions, using anionic flocculant A100, behave differently at flocculation. The precipitate flocculates on each of the test and the pH value, while the suspended solids from the overflow flocculate at pH 6.8 but not at pH10. Further research on the effect of dispersants are planned in order to determine their impact in the same conditions on samples of clay and quartz, as basic impurities in the sludge, which should indicate the possible selectivity in their activity, as well as determination of the composition of separate factions.

Keywords: sludge, selective flocculation, dispersants, flocculants.

## **ZAVISNOST POGONSKE SNAGE OD TIPA I BROJA OBRTAJA MJEŠAČA U LABORATORIJSKIM MJEŠALICAMA**

**Naučni rad**

Milena Kordić, Milorad Maksimović, Đorđe Vojinović\*

Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet

\* djolev@blic.net

Miješanje kao tehnološka operacija je od bitnog značaja u procesnoj industriji (hemijskoj, prehrambenoj, farmaceutskoj, keramičkoj, tekstilnoj i dr.) jer omogućava postizanje homogenosti sistema po različitim osnovama (sastav, temperatura, pritisak, difuznost, prenos mase i toplote i dr.) Izvršena su mjerenja broja obrtaja različitih tipova mješača pri različitim brzinama u procesu miješanja suspenzije kvarcnog pijeska i vode u različitim odnosima u cilju postizanja homogenosti po osnovu sastava suspenzije.

U radu je prikazana zavisnost pogonske snage od tipa i broja obrtaja mješača u laboratorijskim mješalicama kao i od odnosa komponenti suspenzije u cilju postizanja što efikasnijeg miješanja.

Ključne riječi: pogonska snaga, tip mješača, broj obrtaja mješača

### **UVOD**

Miješanje je tehnološka operacija koja se odvija pod uticajem sila miješala na medijum koji se miješa, pri čemu su prisutne i sile koje se opiru sili miješala. To su sile trenja, inercije, gravitacije i sile površinske napetosti.

Prema agregatnom stanju sistema koji se miješa, operacije miješanja se klasifikuju na operacije:

- Miješanje sistema čvrstih faza ;
- Miješanje tečnosti;
- Miješanje tečnosti i čvrste faze (suspendovanje);
- Miješanje tečnosti i gasovite faze (dispergovanje).

Proizvodi miješanja mogu biti homogeni i heterogeni sistemi, a miješanje se u osnovi provodi iz tri osnovna razloga: homogenizacija tečnosti, emulzija ili suspenzija, prenosa toplote i prenosa mase. Miješanjem se uvijek nastoje postići dva osnovna zahtijeva i to bilo mikroskopski ili makroskopski učinak miješanja, a što se postiže različitim tipovima mješača a najčešće propelerskim, turbinskim, lopatastim i drugim.

Da bi se ostvarilo što bolje miješanje u tehnološkom i ekonomskom pogledu, potrebno je postići određeni intenzitet i efektivnost miješanja. Miješanje je efektivnije ako se u kraćem vremenu ostvari određeni efekat, kao npr. stepen miješanja ili što potpunije prenošenje toplote ili mase. Na intenzitet miješanja utiču broj obrtaja i periferna brzina mješača, režim strujanja u aparatu i snaga potrebna za pogon mješača.

Efektivnost miješanja, odnosno snaga potrebna za miješanje, mogu se odrediti eksperimentalno ili proračunati pomoću fizičkih parametara na osnovu kriterijuma sličnosti.

Osnovni kriterijum koji definiše režim miješanja je Reynolds (Re) kriterijum određen kriterijalnom

jednačinom:

$$Re = \frac{v_p * d_m * \rho}{\mu}, \quad (1)$$

gdje je:

$d_m$ , -dijametar propelera (m),  
 $\rho, \mu$ -karakteristike tečnosti koja se miješa ( $\text{kg/m}^3$ , Pas),  
 $v_p$ -periferna brzina mješača (m/s), koja se definiše kao:

$$v_p = d_m * \pi * n, \quad (2)$$

gdje je n broj obrtaja mješača ( $\text{s}^{-1}$ )

Supstitucijom  $v_p$  u izraz za Re kriterijum dobija se kriterijalna jednačina za modifikovani Re-kriterijum miješanja:

$$Re_m = \frac{d_m^2 * n * \rho}{\mu}, \quad (3)$$

Iz jednačine (3) može se odrediti minimalni broj obrtaja mješača  $n_{\min}$ :

$$n_{\min} = \frac{Re_m * \mu}{d_m^2 * \rho}, \quad (4)$$

kojim se postižu neophodni uslovi miješanja.

$Re_m$  je modifikovani Reynoldsov kriterijum sličnosti, a kritična vrijednost je 50 za različite režime miješanja:

$Re_m < 50$ , laminarno miješanje;  
 $Re_m > 50$ , turbulentno (vrtložno) miješanje.

Efektivnost miješanja se svodi na određivanje minimalnog broja obrtaja mješača kod kojeg se na zadovoljavajući način postiže određeni učinak miješanja, kao i prenos mase i toplote. Snaga potrebna za pogon mješača računa se na osnovu kriterijalne jednačine:

$$P = Eu_m * \rho * n^3 * d_m^5 (=) W, \quad (5)$$

gdje je  $Eu_m$  –Ojlerov kriterijum sličnosti.

Snaga instalisanog elektromotora uzima se za 20-30% veća nego izračunata po formuli zbog gubitaka, a prvenstveno onih nastalih pri pretvaranju električne u mehaničku energiju, kao i onih nastalih usljed trenja na prenosnim elementima, remenicama, zupčanicima i drugim prenosnim elementima.

Ojlerov kriterijum takođe zavisi od režima miješanja i računa se:

a) za laminarni režim:

$$Eu_m = 200 * Re_m^{-1,67}, \quad (6)$$

b) za turbulentni režim:

$$Eu_m = 0,85 \cdot Re_m^{-0,05}, \quad (7)$$

Minimalni broj obrtaja mješača pri kojem se postiže ravnomjerna raspodijeljenost suspendovanih čestica tj. stabilnost suspenzije može da se računa i po formuli:

$$n_{\min} = C_1 \sqrt{d_s (\rho_s - \rho_{\text{sus}}) \cdot \rho_{\text{sus}}^{-1} \cdot (D^{x_1} \cdot d_m^{-y_1})} (=) \text{ o/s}, \quad (8)$$

gdje je:  $\rho_s$  i  $\rho_{\text{sus}}$  (=)  $\text{kg/m}^3$ , gustina čestica i suspenzije, respektivno;

$d_s$  (=) m, prečnik čvstih suspendovanih čestica;

$D$  i  $d_m$  (=) m, unutrašnji prečnik aparata (mješalice) i mješača, respektivno.

Izračunavanje minimalnog broja obrtaja mješača za emulgovanje dviju tečnosti takođe je moguće pomoću jednačine:

$$n_{\min} = \frac{C_2 (\rho_o - \rho_l)^{0,315} \cdot \sigma^{0,185} \cdot D^{x_2}}{\rho_l^{0,5} \cdot d_m^{y_2}} (=) \text{ o/s}, \quad (9)$$

gdje je:  $\rho_o$  i  $\rho_l$  (=)  $\text{kg/m}^3$ , gustina tečnosti koja se emulguje i tečnosti (emulgatora) razrjeđivača, respektivno.

$\sigma$  (=) N/m, koeficijent površinske napetosti.

Vrijednosti konstanti i eksponenata u jednačinama (8) i (9) za različite tipove mješača date su u tabeli 1.

Tabela 1. Vrijednosti konstanti  $C_1$  i  $C_2$  i eksponenata  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $x_2$ ,  $y_2$  za različite tipove mješača  
Table 1. The values of constants  $C_1$  and  $C_2$  and exponents  $x_1$ ,  $y_1$ ,  $x_2$ ,  $y_2$  for different types of impeller

Tip mješača/ Impeller type	Suspenzija/ Suspension			Emulzija/ Emulsion		
	$C_1$	$x_1$	$y_1$	$C_2$	$x_2$	$y_2$
Lopatasti	46,4	0	1	3,02	1,3	2,17
Propelerski	20,5	1	2	6,05	0,67	1,54
Turbinski	14,7	1	2	4,72	0,67	1,54

## MATERIJAL I METODE RADA

Radi utvrđivanja zavisnosti pogonske snage od tipa mješača i broja obrtaja mješača u laboratorijskim miješalicama obavljeno je nekoliko osnovnih operacija koje obuhvataju pripremu uzorka. Pripremljena je suspenzija kvarcnog pijeska i vode u različitim odnosima, a prije pripreme suspenzije određene su osnovne karakteristike kvarcnog pijeska i gustinu vode.

To je podrazumijevalo sledeće operacije:

- odvaga odgovarajuće količine uzorka za rastvaranje;
- određivanje nasipne mase uzorka standardnom metodom;
- granulometrijska analiza odvagane količine uzorka zbog utvrđivanja dijametra uzorka;
- određivanje gustine vode i odmjeravanje potrebnog volumena vode za suspenziju.

Broj obrtaja je utvrđen mjerenjem pomoću tahomjera, pri čemu je broj obrtaja povećavan pomoću

potenciometra za svaki odnos suspenzije u tri brzine.

Na osnovu prethodnih mjerenja dobijena je srednja vrijednost dijametra kvarcnog pijeska:  $d=0,768\text{mm}$ . Nakon granulometrijske, određena je nasipna masa uzorka standardnom metodom i pri tome dobijena je vrijednost  $1460 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$ . Mjerenja su vršena za različite tipove mješača, pri čemu

su korišćeni jednostruki propellerski mješač ( $d_m=70\text{mm}$ ), dvostruki propellerki mješač ( $d_m=48\text{mm}$ ), trostruki propellerski ( $d_m=48\text{mm}$ ), trostruki propellerski sa većim dijametrom mješača ( $d_m=74\text{mm}$ ), turbinski mješač ( $d_m=50\text{mm}$ ), disk turbinski mješač sa šest radnih lopatica ( $d_m=83\text{mm}$ ).

Za svaki pojedini tip mješača vršena su mjerenja broja obrtaja mješača i određivana snaga za pogon mješača za tri različita odnosa suspenzije čvrsto-tečno u laboratorijskim ješalicama sa i bez pregrada .

## REZULTATI I DISKUSIJA

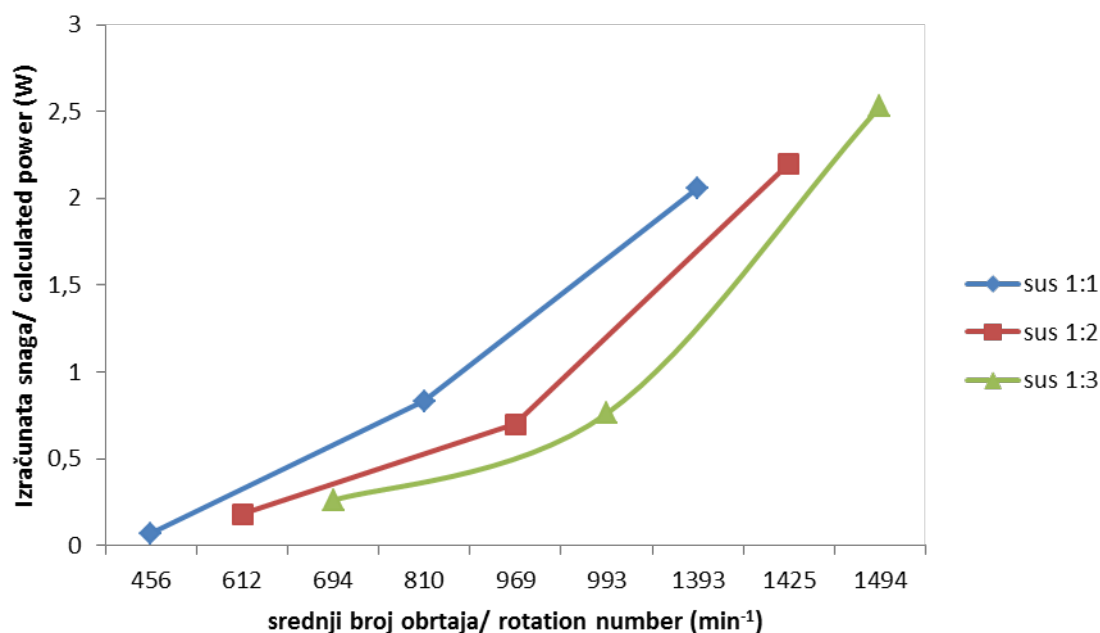
Na osnovu provedenih eksperimenata dobijeni su sljedeći rezultati.

Tabela 2. Rezultati za jednostruki propellerski mješač, dijametar: 70mm

Table 2. Results for single propeller mixer, diameter: 70mm

	Izmjereni broj obrtaja Pozicija 1 na potenciometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 2 na potenciometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 3 na potenciometru	
	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
<b>Odnos suspenzije: 1:1</b>						
Srednja vrijednost	456,5	468,5	809,5	898	1393	1424
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0767	0,0825	0,8301	0,564	2,058	2,197
<b>Odnos suspenzije: 1:2</b>						
Srednja vrijednost	612	625	969	980	1425	1456
Izračunata stvarna snaga(W)	0,1816	0,1939	0,7064	0,7309	2,2029	2,351
<b>Odnos suspenzije: 1:3</b>						
Srednja vrijednost	694	737	993	1047	1494	1520
Izračunata stvarna snaga(W)	0,2641	0,3157	0,7583	0,8873	2,535	2,666





Slika 1. Dijagram zavisnosti snage od broja obrtaja pri različitim sastavima suspenzije u mješalici bez pregrada

Figure 1. Diagram of power dependance from rotation number for different suspension components ratio in mixer without barriers

Tabela 3. Rezultati za dvostruki propellerski mješač, dijametar: 48mm

Table 3. Results for double propeller mixer, diameter: 48mm

	Izmjereni broj obrtaja Pozicija 1 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 2 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 3 na potencijometru	
<b>Odnos suspenzije:</b> 1:1	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	666	610	1013	958	1512	1506
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0368	0,0284	0,127	0,107	0,4135	0,4086
<b>Odnos suspenzije:</b> 1:2	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	703	728	1035	1076	1565	1546
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0429	0,0477	0,1345	0,158	0,456	0,4406
<b>Odnos suspenzije:</b> 1:3	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	751	779	1098	1122	1569	1569
Izračunata stvarna snaga(W)	0,05015	0,0574	0,1592	0,1683	0,4533	0,4533

Tabela 4. Rezultati za trostruki propellerski mješač, dijametar: 48mm

Table 4. Results for triple propeller mixer, diameter: 48mm

	Izmjereni broj obrtaja Pozicija 1 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 2 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 3 na potencijometru	
<b>Odnos suspenzije: 1:1</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	608	645	984	1034	1496	1528
Izračunata stvarna snaga(W)	0,028	0,0332	0,116	0,1341	0,399	0,4253
<b>Odnos suspenzije: 1:2</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	742	759	1119	1082	1566	1581
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0503	0,0212	0,169	0,1534	0,457	0,4705
<b>Odnos suspenzije: 1:3</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	776	769	1134	1136	1567	1567
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0566	0,0533	0,1738	0,1738	0,4515	0,4515

Tabela 5. Rezultati za trostruki propellerski mješač, dijametar: 74mm

Table 5. Results for triple propeller mixer, diameter: 74mm

	Izmjereni broj obrtaja Pozicija 1 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 2 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 3 na potencijometru	
<b>Odnos suspenzije: 1:1</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	577	602	994	981	1447	1490
Izračunata stvarna snaga(W)	0,2012	0,228	1,00	0,963	3,029	3,301
<b>Odnos suspenzije: 1:2</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	657	664	1023	1071	1478	1468
Izračunata stvarna snaga(W)	0,2943	0,3039	0,3039	1,247	3,224	3,159
<b>Odnos suspenzije: 1:3</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	745	739	1058	1084	1427	142
Izračunata stvarna snaga(W)	0,426	0,4158	1,202	1,293	2,906	3,2505

Tabela 6. Rezultati za turbinski mješač, dijametar: 50mm

Table 6. Results for turbine mixer, diameter: 50mm

	Izmjereni broj obrtaja Pozicija 1 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 2 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 3 na potencijometru	
<b>Odnos suspenzije: 1:1</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	683	577	1053	986	1530	1469
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0484	0,0294	0,1736	0,1432	1,042	0,921
<b>Odnos suspenzije: 1:2</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	755	733	1084	1067	1544	1566
Izračunata stvarna snaga(W)	0,065	0,0595	0,1905	0,1806	0,536	0,5602
<b>Odnos suspenzije: 1:3</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	738	784	1075	1121	1546	1565
Izračunata stvarna snaga(W)	0,0609	0,0731	0,1848	0,2086	0,5388	0,559

Tabela 7. Rezultati za disk-turbinski mješač sa 6 lopatica, dijametar: 83mm

Table 7. Results for disk-turbine mixer with 6 blades, diameter: 83mm

	Izmjereni broj obrtaja Pozicija 1 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 2 na potencijometru		Izmjereni broj obrtaja Pozicija 3 na potencijometru	
<b>Odnos suspenzije: 1:1</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	447	439	772	725	1290	1222
Izračunata stvarna snaga(W)	0,165	0,1692	0,831	0,6903	3,772	3,78
<b>Odnos suspenzije: 1:2</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	468	458	830	703	1299	1158
Izračunata stvarna snaga(W)	0,189	0,178	1,030	0,629	3,85	2,744
<b>Odnos suspenzije: 1:3</b>	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama	Bez pregrada	Sa pregradama
Srednja vrijednost	642	515	971	723	1408	1145
Izračunata stvarna snaga(W)	0,4828	0,2519	1,634	0,685	4,895	2,658

## ZAKLJUČCI

Dobijeni eksperimentalni podaci su u korelaciji sa teorijskim, odnosno sa porastom broja obrtaja mješača snaga za pogon mješača raste.

Snaga potrebna za miješanje u laboratorijskim mješalicama zavisi od tipa mješača i najbolje rezultate pokazuju turminski mješači.

Eksperimenti su pokazali da prilikom izbora propelerskih mješača osim broja obrtaja, znatnu ulogu ima i prečnik mješača. Optimalni efekti miješanja se postižu sa mješačem sa što većim prečnikom.

Snaga za pogon mješača raste sa povećanjem odnosa faza u suspenziji, što je u skladu sa teorijskim postavkama.

Snaga za pogon mješača raste za sve tipove mješača ukoliko se u laboratorijske mješalice ugrade pregrade.

## LITERATURA

1. Bouaifi M., Roustan M., "Power consumption, mixing time and homogenization energy in dual-impeller agitated gas-liquid reactors", Chemical Engineering and Processing, **40** (2001), 87-95.
2. Kordas M., Masiuk S., Rakoczy R., Comparison of power consumption for mixing process using the new construction of mixer with the reciprocating and rotating agitator, 14th European Conference on Mixing, Warszawa, September 2012
3. M. Maksimović, Đ. Vojinović, praktikum za laboratorijske vježbe iz Tehnoloških operacija, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, Banja Luka 2007 god

## DEPENDENCE OF DRIVING POWER BY TYPE AND ROTATION NUMBER IN LABORATORY STIRRERS

Milena Kordić, Milorad Maksimović, Đorđe Vojinović\*

University of Banjaluka, Faculty of Technology

Mixing as unit operation is from significant importance in process industry (chemical, food, pharmaceutical, ceramic, textile etc.) as provides achieving homogeneity of the system on various bases (composition, temperature, pressure, diffusivity, mass transfer and heat transfer, etc.).

Measurements were done of rotation number of different types of impellers by different speed of suspension quartz sand-water in different ratio aiming to achieve homogeneity on the composition basis of suspension.

In this article is presented dependence of power by type and rotation number in laboratory stirrer as well as by suspension components ratio aiming to achieve more efficient mixing.

Key words: power, impeller type, rotation number

## **CHEMICAL TECHNOLOGY**

## HIDROLITIČKA STABILNOST UREA-FORMALDEHIDNIH KOMPOZITA SA RAZLIČITIM TIPOVIMA PUNILA

Naučni rad

Vojislav Jovanović<sup>1</sup>, Branka Petković<sup>1</sup>, Suzana Samaržija-Jovanović, Gordana Marković<sup>2</sup>, Milena Marinović-Cincović<sup>3</sup>, Jaroslava Budinski-Simendić<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Natural Science and Mathematics, University of Priština, Kosovska Mitrovica, Serbia, jovanovicvojislav62@gmail.com, bedpet@sezampro.rs, s.samarzija.jovanovic@gmail.com

<sup>2</sup>Tigar, Pirot, Serbia, gordana1markovic@gmail.com

<sup>3</sup>University of Belgrade, Institute of Nuclear Science Vinča, Serbia, milena@vinca.rs

<sup>4</sup>Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia, jarkamer@gmail.com

U ovom radu je ispitivana hidrolitička stabilnost modifikovanih urea-formaldehidnih (UF) smola sa "hvatačima" formaldehida, mikrokristalnom celulozom (MC), dve vrste montmorilonita s različitim specifičnim površinama čestica (MMT - K10 i KSF) kao i njihovom smešom MC/MMT. Pet modifikovanih UF kompozitnih materijala odnosa F/U= 0.8 s različitim punilima su sintetizovani istim postupkom. Osetljivost na hidrolizu umrežene smole zavisi od njene hemijske prirode i stepena umrežavanja. Hidrolitička reakcija zahteva prisustvo vode i ubrzava se toplotom i kiselinama. Hidrolitička stabilnost ispitivanih modifikovanih UF smola je određivana merenjem gubitka mase i koncentracije oslobođenog formaldehida modifikovane UF smole nakon kisele hidrolize. Dobijeni rezultati su pokazali poboljšanu hidrolitičku stabilnosti modifikovane smole koja sadrži MMT-KSF.

Ključne riječi: Urea-formaldehidne smole, hidrolitička stabilnost, emisija formaldehida, "hvatači" formaldehida

### UVOD

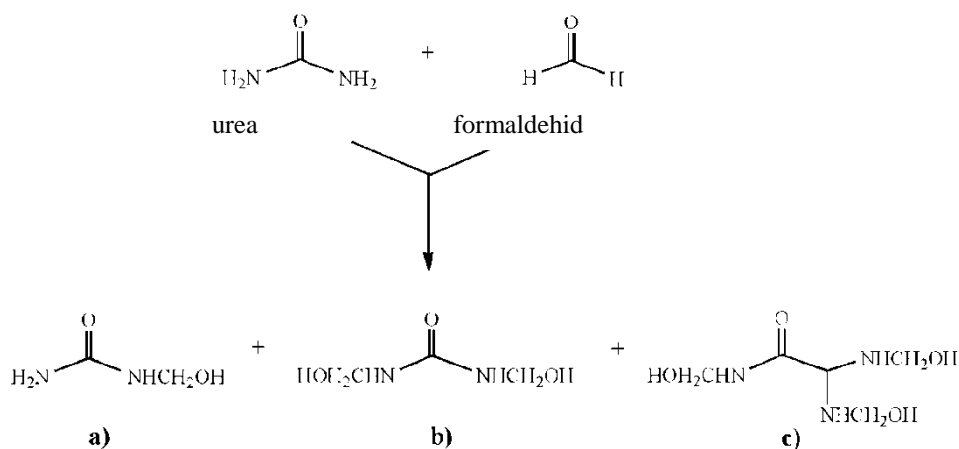
Urea-formaldehidne smole (UF) nastaju polikondenzacijom uree (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CO i formaldehida-CH<sub>2</sub>O. Koriste se za elektroizolaciju kod koje se ne zahteva visoka radna temperatura, za impregnaciju drveta (sa malim procentom formaldehida), za izradu lakova, smola, itd. Opšte karakteristike UF smola su: niska cena, mogućnost izrade složenih delova u samo jednoj operaciji, potpuno obojenje kroz masu, odlična svojstva električne i termičke izolacije, široki raspon žilavosti, elastičnosti i otpornosti prema hemikalijama i rastvaračima [1]. Radi poboljšanja već poznatih karakteristika UF smola, rađeni su eksperimenti za dobijanje novih modifikovanih smola. Dodavanjem različitih komponenti težilo se tome da se dobiju smole koje će imati bolje osobine a da pri tome budu zadovoljeni i zahtevi za očuvanjem prirodne sredine. Supstance koje se dodaju u cilju dobijanja kvalitetnije smole mogu biti neorganske supstance (silicijum(IV)oksid, titan(IV)oksid, montmoriloniti), organska jedinjenja (razni kumarini, tiosemikarbazid, melamin, heksametiltetramin) i jedinjenja biološkog porekla (drveno brašno, skrob, celuloza itd.), pri čemu svaka od ovih pomenutih supstanci utiče na poboljšanje određenih osobina dobijene smole [1].

Zbog emisije formaldehida (FA) iz lepljenih proizvoda na bazi drveta, a zna se, da se UF smole, između ostalog, koriste za impregnaciju drveta odnosno drvenih panela koje se koriste u unutrašnjosti stambenih i drugih objekata poželjno je da procenat slobodnog formaldehida u samoj smoli bude što manji, jer je poznato da formaldehid ima štetno dejstvo na čoveka, odnosno ceo živi svet. Pare formaldehida jako nadražuju disajne puteve. Koncentracije od 10-20 ppm otežavaju disanje, a koncentracije od 650 ppm mogu uzrokovati i smrt za samo nekoliko minuta. Često udisanje para niskih koncentracija mogu uzrokovati hronična oboljenja disajnih puteva. Simptomi i

granice su individualni i javljaju se u širokim granicama izloženosti. Pojedine osobe mogu da osećati simptome, kao što su iritacija očiju, grla, umor, glavobolja i mučnina, usled izloženosti i niskoj koncentraciji formaldehida (0.1 do 1 ppm). Osim slobodnog formaldehida, u samoj smoli, koji se spontano emituje, zbog niske otpornosti na vlagu, može doći do hidrolize UF smole što podrazumeva raskidanje samih veza u smoli (metilenetarskih) i dodatne emisije formaldehida u okolinu [1].

Naučnici širom sveta intenzivno rade na redukciji emisije formaldehida iz proizvoda vezanih UF smolom. To se može postići na više načina. Prvi je da se smanji odnos formaldehida i uree pri sintezi a drugi je da se tokom sinteze koriste jedinjenja koja su poznata kao "hvatači" slobodnog formaldehida u smoli kao što su na primer silicijum (IV) oksid i drveno brašno. Istraživači rade na razvoju primene celuloze iz drveta za ojačavanje plastičnih materijala, obezbeđujući time laganu komponentu koja je uz to i biodegradabilna. Ključna operacija je izvlačenje nano-kristala celuloze iz prirodnog materijala, kao što su drvena masa, ili ostaci pulpe pri preradi nekih vrsta voća i njihovo mešanje sa plastičnim materijalom [2]. Radi poboljšanja već poznatih karakteristika UF smola, rađeni su eksperimenti za dobijanje novih modifikovanih smola. Dodavanjem različitih komponenata kao što su mikrokristalna celuloza (MC) i montmorilonit (MMT) sa različitim specifičnim površinama, težilo se da se dobiju kompoziti koji će imati niži sadržaj formaldehida a da pod uticajem kisele hidrolize pokažu niži sadržaj oslobođenog formaldehida pri čemu treba da budu zadovoljeni i zahtevi za očuvanje prirodne sredine. U ovom radu je ispitivana hidrolitička stabilnost modifikovanih UF kompozita koja je praćena merenjem gubitka mase, koncentracije slobodnog i oslobođenog formaldehida umrežene modifikovane UF smole posle kisele hidrolize.

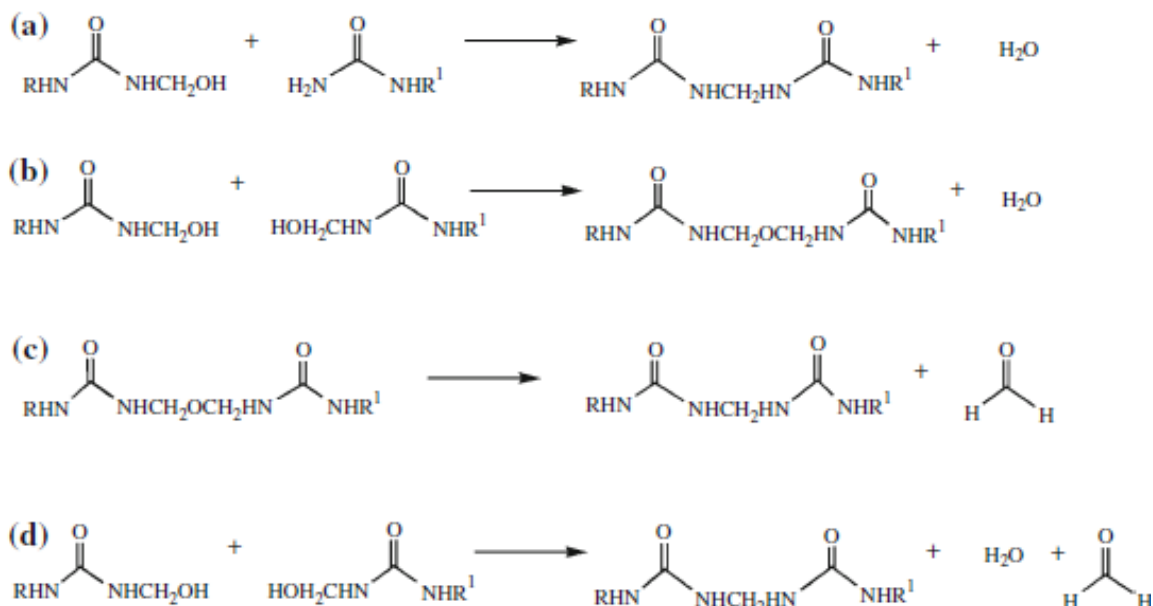
UF smole se dobijaju pri različitim reakcionim uslovima i metodama, pa postoji mnogo kombinacija dobijene strukture. Formaldehid sa ureom reaguje gradeći: a) mono- b) di- i c) trimetilolureu kao što je to prikazano na slici 1. U sintezi UF smole, formaldehid se dodaje urei i gradi se monometilol ureje (a). Monometilol urea dodatno reaguje i gradi se dimetilol urea (b). U višku formaldehida, monometilol urea može dalje reagovati što dovodi do formiranja metilenetarskih veza. Sve ove reakcije se dešavaju uz izdvajanje vode kao nusproizvoda kondenzacije. Polimer se gradi u toku kisele kondenzacije. Metiloli, urea i formaldehid su još uvek prisutni u reakcionom sistemu gradeći linearne i delimično razgranate molekule sa srednjim ili čak i visokim molarnim masama. Tip veza u UF smoli zavisi od reakcionih uslova. Niska temperatura i slabo kisela sredina dovodi do stvaranja metiletarskih veza ( $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ ), a više temperature i niže vrednosti pH vode stvaranju stabilnih metilenskih ( $-\text{CH}_2-$ ) veza. Eterske veze se mogu transformisati u metilenske, raskidanjem i izdvajanjem molekula formaldehida kao što je to prikazano na slici 2.



Slika 1. Reakcija uree i formaldehida.

Figure 1. The reaction of urea and formaldehyde.

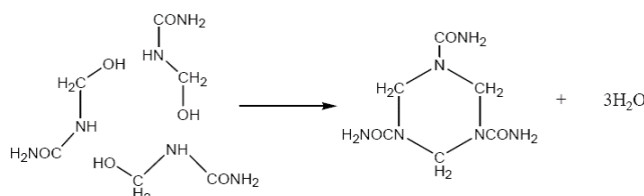
Kondenzacionim reakcijama metiloluree mogu nastati: a) metilenske veze sa atomima azota, b) metilenetarske veze i c) metilenske veze uz izdvajanje formaldehida i d) metilenske veze uz izdvajanje vode i formaldehida [3]:



Slika 2. Reakcija raskidanja etarske veze.

Figure 2. The reaction of ether bond breaking.

Zbog lakoće nastajanja šestočlanih prstenova neki molekuli metiloluree stvaraju ciklične polimere koji u sebi sadrže triazinski prsten kao što je to prikazano na slici 3.



Slika 3. Nastajanje cikličnog prstena.

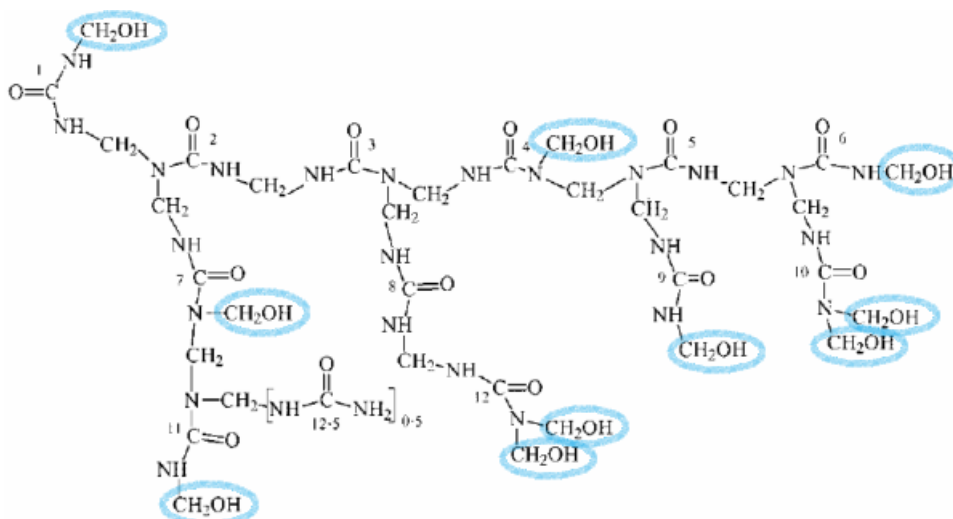
Figure 3. The cyclic ring formation.

U toku reakcije nastajanja UF smole, krajnji reakcioni proizvodi uree i formaldehida se kreću u rangu od jednostavnih monometilolurea do veoma komplikovanih trodimenzionalnih umreženih struktura. Formiranje linearnih kondenzacionih proizvoda počinje na nižim temperaturama u slučaju ako smola sadrži veliki udeo reaktivih metilolnih grupa. U zavisnosti od različitih uslova sinteze i tehnologije, uglavnom se koristi dvostepena reakcija sinteze UF smola sa širokim varijacijama obe vrste lanaca kako linearnih tako i razgranatih. Osetljivost na hidrolitičku degradaciju očvrsele UF smole zavisi od njene hemijske strukture i stepena umreženosti, a može se ubrzati visokom temperaturom i jako kiselim sredinom. Hidroliza UF smola je katalizovana kiselinama i povećanje otpornosti na hidrolizu je zadatak koji naučnici širom sveta pokušavaju da ostvare koristeći materijale koji su u stanju da ih neutrališu vodeći računa da se ne naruše ostale osobine umrežene UF smole. Primeri uključuju dodavanje staklenog praha,  $\text{SiO}_2$ , kao i post-tretman ploča



sa natrijum bikarbonatom i dodavanje melamina koji može da deluje kao bafer (tampon). Pored ovih modifikacija strukture UF smola u smanjivanju koncentracije oslobođenog formaldehida značajnu ulogu imaju katalizatori, očvršćivači i „hvatači“ kiselina na nivo oslobođenog formaldehida. Formaldehid koji se emituje iz UF smola može poticati iz nekoliko izvora: neizreagovanog formaldehida iz smole, formaldehida nastalog kondenzacionom reakcijom između hidroksimetil grupa i formaldehida koji se oslobađa zbog hidrolitičke degradacije slabih veza u umreženoj smoli.

Redukcija emisije formaldehida je zadatak opsežnih naučnih istraživanja. Hidroliza očvršle umrežene smole je glavni faktor koji utiče na dugoročnu emisiju formaldehida iz drvenih panela premazanih ovim smolama. Redukcija emisije formaldehida iz proizvoda lepljenih UF smolom se može postići korišćenjem jedne ili više metoda. Snižavanje F/U odnosa je jedan od načina za postizanje redukcije, koji nije dobio potvrdu u praksi zbog slabijih fizičkih i strukturnih svojstava smole i drvnih panela. Drugi način je korišćenje "hvatača" slobodnog formaldehida u smoli, odnosno silicijum(IV)oksida, titan(IV)oksida, MC, MMT i drugih, od kojih su poslednja dva pomenuta i korišćena u istraživanju prezentovanom u ovom radu. Modifikovanjem strukture UF smole i različitim odnosima zastupljenosti punioca menjaju se vrednosti koncentracije slobodnog i oslobođenog formaldehida iz same smole posle kisele hidrolize. Sam proces hidrolize je reverzibilna reakcija sinteze UF smola. Porast oslobođenog formaldehida nakon hidrolize se pripisuje disocijaciji krajnjih N-metilolnih grupa u lancu (Slika 4), a dalje oslobađanje formaldehida je zbog hidrolitičke degradacije makromolekularne strukture očvršle smole [4].



Slika 4. Prikaz krajnjih N-metilolnih grupa u lancima UF smola.

Figure 4. Preview of the final N-methylol groups in chains of the UF resins.

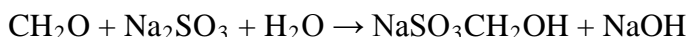
## MATERIJALI I METODE RADA

U eksperimentalnom radu su za izradu smola korišćeni sledeći reagensi i materijali: Urea -  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  (Alkaloid-Skopje, BRJ Makedonija), 35% formaldehid -  $\text{CH}_2\text{O}$  (Unis-Goražde, Bosna i Hercegovina); mikrokristalna celuloza - MC sa veličinom čestica od 20  $\mu\text{m}$  (Sigma-Aldrich Chemistry, Germany) i montmorilonit – MMT K10 (Sigma-Aldrich Chemistry, Germany) sa specifičnom površinom od 220-270  $\text{m}^2/\text{g}$  i MMT KSF (Sigma-Aldrich Chemistry, Germany) sa specifičnom površinom od 20-40  $\text{m}^2/\text{g}$  kao punila. Svi ostali reagensi i rastvori korišćeni u analitičkim metodama su bili analitičke čistoće.

**Sinteza UF smole:** 0,1 mola (6 g) uree se rastvara u 60 ml destilovane vode sve se to meša na

magnetnoj mešalici. Reakcionoj smeši dodaju se ostale komponente sledećim redosledom: 7,25 g punila (MC, MMT i MC/MMT=50:50), 0.12 mola (11 ml – 35%) formalina i 0.6 ml koncentrovane sumporne kiseline. Zatim se reakciona smeša meša narednih  $10.8 \times 10^3$  s. Pre isteka reakcionog vremena dodaje se i rastvor natrijum hidroksida (pravi se tako što se 0.86 g NaOH rastvori u 6 ml destilovane vode). Dobijeni kopolimeri suše se na  $110^\circ\text{C}$  u toku tri sata.

**Procenat slobodnog formaldehida** je određivan bisulfitnom metodom: Odmereno je 0.5 g uzorka smole i dodato 25 ml destilovane vode. Dodat je indikator timolftalein (prethodno pripremljen tako što je 0.04 g indikatora rastvoreno u 50 ml EtOH + 50 ml vode; kiseli indikator koji menja boju u opsegu 9.3-10.5). Izvršena je neutralizacija rastvora smole 0.1 mol/l standardnim rastvorom NaOH i smola je titrovana do pojave plave boje rastvora. Zatim je dodato 15 ml natrijum-bisulfita, koncentracije 0.5 mol/l pri čemu rastvor dobija intenzivnu plavu boju. Rastvor smole je titrisan standardnim rastvorom HCl, koncentracije 0.1 mol/l do nestanka plave boje. Reakcija titracije:



Titracijom se neutrališe NaOH koji se oslobađa vezivanjem jednog molekula slobodnog formaldehida za  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . Urađena je i slepa proba sa formaldehidom.

Procentni sadržaj slobodnog formaldehida u uzorku se izračunava prema jednačini 1:

$$\text{FA}(\%) = \frac{(V_1 - V_2)c E 100}{1000a} \quad (1)$$

gde je:

$V_1$  - zapremina HCl utrošena za titraciju sa rastvorom iz smole (ml)

$V_2$  - zapremina HCl utrošena za slepu probu

$c$  - koncentracija rastvora HCl (mol/l)

$E$  - ekvivalentna masa formaldehida = molekulska masa i

$a$  - masa uzorka (g)

**Određivanje pH:** Umrežena smola se usitni što je moguće sitnije u avanu. Odmah nakon toga oko 2 g smole se prelije sa 10 ml destilovane vode u adekvatan stakleni sud gde može elektroda da se uroni. Suspenzija treba da stoji 48 sata na sobnoj temperaturi. Nakon toga se rastvor promeša i pH se meri pomoću uređaja za merenje pH vrednosti.

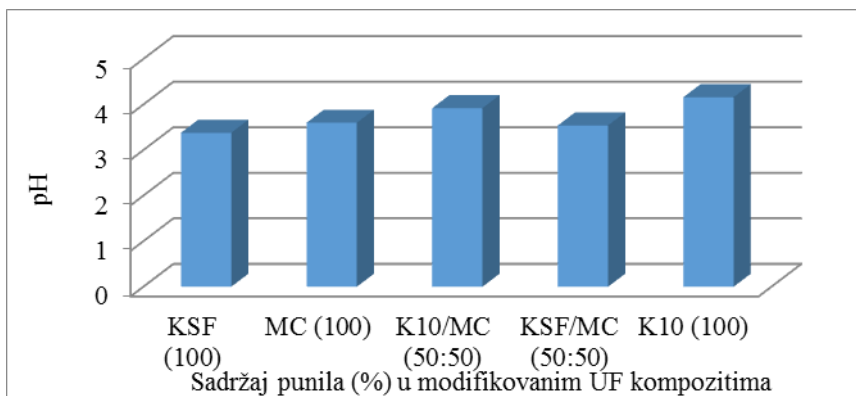
**Hidrolitička stabilnost** je praćena merenjem gubitka mase i koncentracije oslobođenog formaldehida umrežene modifikovane UF smole posle kisele hidrolize: Umrežena smola se usitni (najbolje da se samelje na veličinu zrna 240 ili 180 m ili veličina 80 mesha). Oko 0,5 g takve smole (tačno izmerene) se sipa u erlenmajer od 250 ml u kome se nalazi 55 ml 0,1M HCl. Smeša se zagreva 90 minuta na  $50^\circ\text{C}$  na magnetnoj mešalici uz konstantno mešanje. Nakon isteka vremena smeša se filtrira (Watman 1) i čuva se i talog i rastvor. Dalje se hidrolitička stabilnost određuje preko koncentracije oslobođenog formaldehida u rastvoru i preko gubitka mase umrežene smole iz taloga.

**Određivanje gubitka mase:** Za određivanje gubitka mase nakon hidrolize, suspenzija se filtrira pomoću Watman 1 fiter papira. Čvrsti ostatak se opere destilovnom vodom da se spere ostatak HCl-a. Nakon sušenja na  $105^\circ\text{C}$  u toku 3 sata uzorak se meri. Gubitak mase se određuje iz razlike masa pre i posle hidrolize.

**Koncentracija oslobođenog formaldehida nakon kisele hidrolize** se određuje bisulfitnom metodom. Alikvot od tačno 50 ml filtriranog rastvora (čiji se talog filtrirao za određivanje gubitka mase) stavi se u stakleni sud od 250 ml, dopuni alkoholom do 100 ml, doda se 4-5 kapi timolftaleina i pažljivo se neutrališe titracijom sa 0.5 M NaOH dok rastvor ne dobije plavu boju. Onda se u ovaj rastvor doda 15 ml 0.5 M natrijum-bisulfita i meša 5 minuta na magnetnoj mešalici bez grejanja. Nakon toga se vrši spora titracija sa 0.1 M HCl do nestanka plave boje. Urađena je i slepa proba na isti način samo bez rastvora koji je dobijen od uzorka smole. Sadržaj slobodnog FA u uzorku se izračunava prema jednačini 1.

## REZULTATI I DISKUSIJA

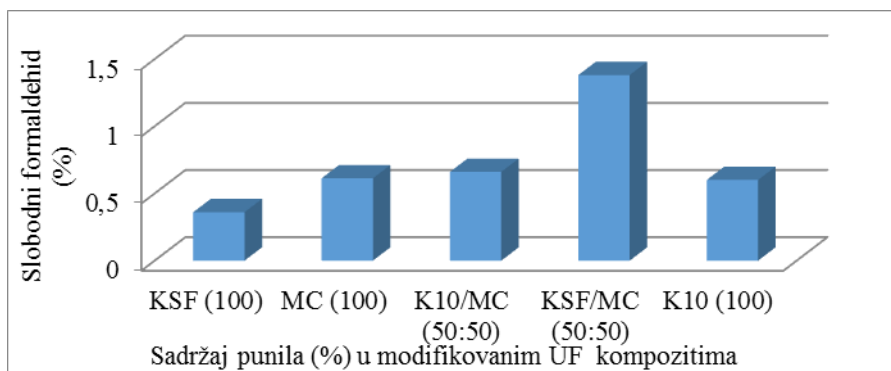
Na slici 5 prikazana je zavisnost pH od sadržaja i vrste punila u smoli. Uočava se da je pH vrednost svih uzoraka niska tako da su sve smole kiselog karaktera. U dosadašnjim istraživanjima dokazano je da niska pH vrednost ubrzava ne samo reakciju umrežavanja UF smola, već i njihovu hidrolizu nakon umrežavanja. Kako se sa MMT KSF-om kao punilom postiže niža pH vrednost znači da je kod KSF-a struktura modifikovane UF smole stabilnija, a procenat FA manji.



Slika 5. Zavisnost pH od sadržaja punila u UF smolama.

Figure 5. The effect of filler content in UF resin on the pH value.

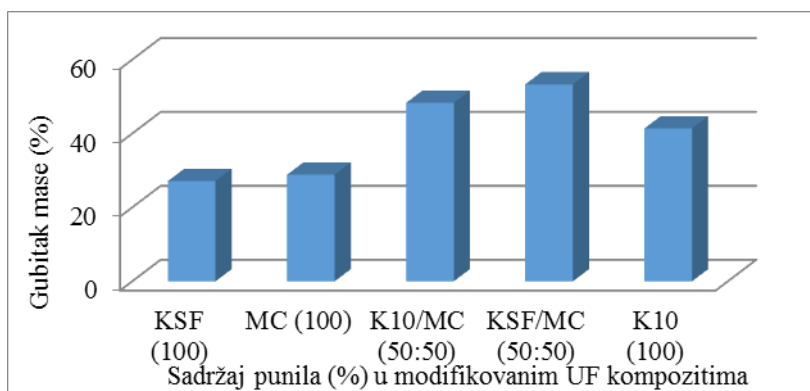
Ako bi efekat kiselosti smola bio dominantan faktor u hidrolitičkoj stabilnosti, tada bi se teorijski moglo očekivati da i sadržaj oslobođenog i slobodnog FA u smoli sa KSF –om kao punilom bude manji. Treba napomenuti da KSF ima nižu pH vrednost u odnosu na K10. Takođe treba reći i da KSF ima nižu pH vrednost od MC, ali i da MC ima nižu pH vrednost od K10. Red kiselosti za ispitivane modifikovane UF kompozite je:  $KSF < KSF/MC < K10/MC < MC < K10$ . Na slici 6 prikazan je sadržaj slobodnog FA u umreženim UF smolama. Najmanji procenat slobodnog FA od 0,36% ima uzorak koji kao punilo sadrži KSF u količini od 100%. KSF ima ne tako veliku specifičnu površinu čestice ( $20-40 \text{ m}^2/\text{g}$ ) i relativno malu česticu. Same čestice imaju sposobnost adsorpcije određenih supstanci na površini zbog postojanja velikog broja atoma kiseonika i hidroksilnih grupa koja su potencijalno aktivna mesta za vezivanje sa formaldehidom. Broj grupa na površini čestice je u direktnoj zavisnosti sa specifičnom površinom čestice. Kombinacija KSF/MC punila u UF kompozitima pokazuje 3,5 puta veći sadržaj slobodnog FA od UF kompozita koji kao punilo sadrži samo KSF. Poznato je da sadržaj slobodnog FA prisutnog u UF smoli proporcionalno doprinosi emisiji FA iz gotovih proizvoda. Zbog velikog broja prisutnih  $-OH$  grupa, celuloza i KSF se međusobno vežu pa kao takvi imaju manji broj aktivnih centara za „hvatanje“ formaldehida što se i pokazalo na osnovu dobijenih rezultata. Upotrebljeni montmoriloniti KSF i K10 u UF smoli pokazuju najniže vrednosti za procenat slobodnog FA u umreženim UF kompozitima. Kombinacija MC/K10 punila u UF kompozitu takođe pokazuje dobre rezultate što se tiče % slobodnog FA u umreženom UF kompozitu što predstavlja iznenađenje. Naime, čestice montmorilonita K10 imaju veliku specifičnu površinu, što znači vrlo malu česticu, pa se očekivalo da se međusobno udruže i stvore agregate i na taj način smanje broj dostupnih grupa za „hvatanje“ formaldehida. Međutim, do toga nije došlo u punoj meri ni kad je u UF kompozitu prisutan samo K10 a ni u kombinaciji sa MC, što navodi na zaključak da je u pitanju dobra disperzija u toku same sinteze UF kompozita.



Slika 6. Zavisnost koncentracije slobodnog formaldehida od sadržaja i punila u UF smoli.

Figure 6. The effect of filler content on free formaldehyde in UF resin.

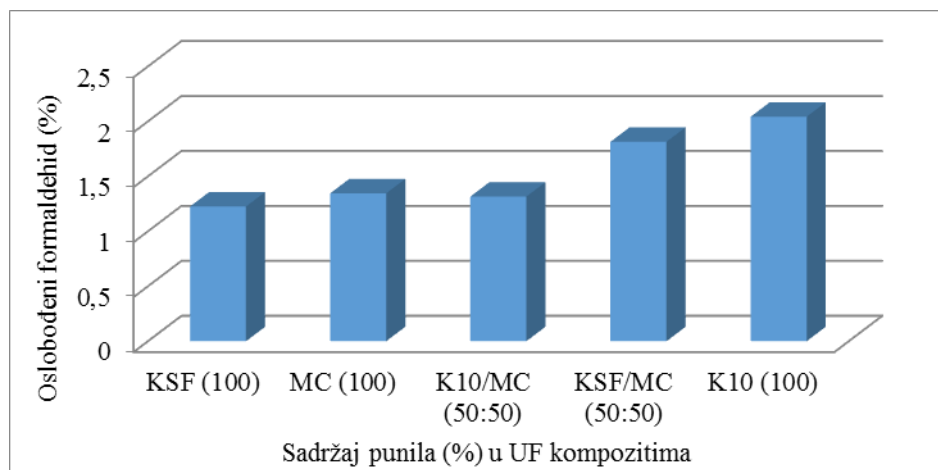
Rezultati dobijeni gravimetrijskom metodom za gubitke masa dati su na slici 4, a rezultati sadržaja oslobođenog FA umrežene UF smole nakon kisele hidrolize na slici 7.



Slika 7. Zavisnost gubitka mase od sadržaja punila u UF smoli nakon kisele hidrolize.

Figure 7. The effect filler content in the UF resin after acid hydrolysis on the mass loss.

Očekivalo bi se da kod uzorka koji ima najveći procenat oslobođenog FA nakon kisele hidrolize, bude i najveći gubitak mase. Međutim, rezultati pokazuju da to nije slučaj. U istraživanjima Ringena i saradnika [5] utvrđeno je da oslobođeni FA ne izaziva paralelni gubitak strukturne stabilnosti UF smole. Na primer, procenat oslobođenog FA posle hidrolize za modifikovanu UF smolu koja kao punilo sadrži K10 iznosi 2,04%, dok je gubitak mase 41,38%. Bolju otpornost prema kiseljoj hidrolizi pokazuje UF smola modifikovana MC-om gde procenat oslobođenog FA iznosi 1,34%, a gubitak mase je 28,86%. Nasuprot tome, modifikovana UF smola kod koje je procenat gubitka mase najveći kao punilo sadrži kombinaciju punioca KSF/MC i iznosi 53,32%, dok je procenat oslobođenog FA 1,81%. Najveću otpornost prema kiseljoj hidrolizi pokazuje uzorak sa KSF punilom, zbog najmanje vrednosti procenta oslobođenog FA koji iznosi 1,22%, i sa gubitkom mase od 27,3%. Smatra se da kod ovog uzorka, pri povišenoj temperaturi i u kiseljoj sredini prilikom hidrolize, postoji dodatno vezivanje između hidroksilnih grupa i metilol grupa smole i hidroksilnih grupa KSF-a, što ojačava dodatno strukturu kompozita. Slobodni aktivni centri mogu da reaguju sa FA i na taj način prouzrokuju smanjenje procenta oslobođenog FA posle hidrolize. Na ovaj način KSF koji sadrži OH-grupe reaguje sa slobodnim FA iz UF smola kao „hvatač“ FA [6]. Može se zaključiti da kod umreženih smola sa KSF, kiselost smola je bitan faktor, ali je dominantan faktor dodatno umrežavanje i naknadno vezivanje FA u uslovima kisele hidrolize.



Slika 8. Zavisnost koncentracije oslobođenog formaldehida od sadržaja punila u UF smoli nakon kisele hidrolize.

Figure 8. The dependence of liberated formaldehyde on the filler content in the UF resin after acid hydrolysis.

Poređenjem rezultata gubitka mase posle kisele hidrolize sa pH vrednostima uzorka, nađeno je da postoji korelacija između kiselosti, procenta slobodnog i oslobođenog FA kod UF smola modifikovanih KSF-om, MC-om i K10 kao punilima, koje imaju manji procenat gubitka mase u odnosu na smole sa kombinovanim punilima (KSF/MC i K10/MC). Bolji rezultati se postižu sa KSF-om u odnosu na K10. Nižu hidrolitičku stabilnost pokazuje UF smola modifikovana KSF/MC punilom u odnosu na UF smolu modifikovanom KSF punilom. To se objašnjava povećanom interakcijom između hidroksilnih i karbonilnih grupa u celulozi, s jedne strane, i hidroksilnih grupa sa površine KSF-a, s druge strane, a rezultat toga je smanjena interakcija hibridnog punila sa polimernom matricom. Drugim rečima, dolazi do međusobnog umrežavanja celuloze i KSF-a što dovodi do smanjenja broja dostupnih grupa koje bi inače reagovala sa FA i na taj način smanjile njegovu emisiju iz smole. UF smola modifikovana K10/MC pokazuje bolju hidrolitičku stabilnost u odnosu na UF smolu koja je modifikovana K10. Kao jedan od ciljeva u ovom radu je i ispitivanje uticaja veličine čestica punila na hidrolitičku stabilnost umreženih UF smola. Poznato je da se manje čestice često „udružuju“ u agregate a onda u aglomerate i na taj način dolazi do opadanja broja interakcija između polimera i samih čestica što vodi do smanjene interakcije punila i matrice, te bi se tu mogla i očekivati manja hidrolitička stabilnost kao što se može videti na slici 8 između KSF-a (veća čestica) i K10 (manja čestica). Međutim, to nije slučaj kod modifikovanih UF kompozita sa kombinacijama punila KSF/MC i K10/MC, gde je manji procenat slobodnog FA kod uzorka sa K10/MC u odnosu na KSF/MC. Razlog ovome je u postojanju dobre interakcije između KSF i MC, s jedne strane, a sa druge strane smanjuje se ukupan broj aktivnih mesta odnosno -OH grupa koje mogu dodatno da vežu FA što rezultira smanjenom hidrolitičkom stabilnošću smola

## ZAKLJUČCI

Hidrolitička stabilnost modifikovanih UF smola je poboljšana njihovim umrežavanjem sa bio-(celuloza) i neorganskim-(KSF, K10) punilima, na šta ukazuje nizak procenat slobodnog FA. Hidrolitička stabilnost je najizraženija kod modifikovane UF smole koje kao punilo sadrži KSF. Kiselost smola doprinosi dodatnom umrežavanju nakon hidrolize i povećanju hidrolitičke stabilnosti. Najniža pH vrednost nalazi se kod modifikovane UF smole koje kao punilo sadrži KSF. Najveću otpornost prema kiselosti hidrolizi je pokazao uzorak modifikovane UF smole koja sadrži

100% KSF, a najmanju otpornost uzorak koji sadrži 100% K10. Generalno gledano, najbolji rezultati postižu se sa smolom koja kao punilo sadrži MMT KSF, pokazuje najnižu vrednost pH, najmanji gubitak mase, najmanji procenat slobodnog FA i najmanji procenat oslobođenog FA.

### ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (projekat III 45022 i 45020)

### LITERATURA

1. Abdullah Z.A. Park B.D., Hydrolytic Stability of Cured Urea-Formaldehyde Resins Modified by Additives. *J. Appl. Polym. Sci.*, **114** (2009), 1011–1017.
2. Popović M.: Očvršćavanje urea-formaldehidnog adheziva za ploče iverice u prisustvu nekih domaćih drvnih vrsta, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Beograd, 2012.
3. Samaržija-Jovanović S., Jovanović V., Konstantinović S., Marković G., Marinović-Cincović M., Thermal behavior of modified urea–formaldehyde resins. *J. Therm. Anal. Calorim.*, **104** (2011) 1159–1166.
4. Kim M.G., Examination of selected synthesis parameters for wood adhesive-type urea-formaldehyde resins by <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **80**(14) (2001), 2800–2814.
5. Ringena O., Janzon R., Pfizenmayer G., Schulte M., Lehnert R., Estimating the hydrolytic durability of cured wood adhesives by measuring formaldehyde liberation and structural stability. *Holz als Roh- und Werkstoff*, **64** (2006) 321–326.
6. Kim S., Kim H.J., Kim H.S., Lee H.H., Effect of Bio-Scavengers on the Curing Behavior and Bonding Properties of Melamine-Formaldehyde Resins. *Macromol. Mater. Eng.* **291**(2006) 1027–1034.

# KARAKTERIZACIJA GLINA SA POVRŠINSKOG KOPA RUDNIKA UGLJA IZ UGLJEVIKA

**Naučni rad**

Dragica Lazić<sup>1</sup>, Dragana Kešelj<sup>1</sup>, Mitar Perušić<sup>1</sup>, Gordana Ostojić<sup>2</sup>, Dijana Drljača<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Republika Srpska, B i H

<sup>2</sup> Fabrika glinice „Alumina“ AD, Zvornik, Republika Srpska, B i H

<sup>3</sup> Tehnološki fakultet u Banjoj Luci, Univerzitet u Banjoj Luci, Republika Srpska, B i H

Glina predstavlja osnovnu i najstariju sirovinu za proizvodnju keramike, cementa vatrostalnih proizvoda i sl. U zavisnosti od hemijskog i mineraloškog sastava gline, zavisiće i njena primjena. Cilj ovog rada je ispitivanje kvaliteta ležišta gline sa površinskog kopa Rudnika uglja Ugljevik u cilju primene glina za proizvodnju cementa. U radu su prikazani rezultati hemijske analize ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ , i gubitak žarenjem-gž) i termijske analize uzoraka sa pet različitih lokacija. Za izradu hemijske analiza korištene su sledeće metode analiza: gravimetrijska ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , gubitak mase na  $1000^\circ\text{C}$  tj. gubitak žarenjem-gž) potencijometrijska titracija ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), spektrofotometrijske ( $\text{TiO}_2$ ), volumetrijske ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) i atomsko-apsorpciona spektrofotometrija ( $\text{MgO}$ ). Mineraloška analiza rađena je termijskom analizom, koja obuhvata termoanalitičke metode: diferencijalno termijska analiza (DTA), termogravimetrija (TG) i derivativna ili izvedena termogravimetrija (DTG).

Za sve uzorke, koji su uzorkovani na Rudniku uglja Ugljevik, može se reći da pripadaju grupi mineralnih sirovina Glinovitih laporaca (sadržaj  $\text{CaO}$  je od 25-35%), Laporovitih glina (sadržaj  $\text{CaO}$  je od 5-25%) i Čistih glina (sadržaj  $\text{CaO}$  je od 0-5%).

Ključne riječi: glina, laporci, cement

## UVOD

Glina se može definisati kao zemljasta mineralna masa, sposobna da sa vodom obrazuje plastično testo, koje nakon oblikovanja i sušenja zadržava datu formu, a posle pečenja postaje čvrst materijal. Nastaje kao rezultat mehaničkog i hemijskog raspadanja stenskih masa i to magmatskih stena, odnosno raspadanjem minerala feldspata. S toga glina predstavlja smešu glinenih minerala. Pored glinenih minerala (kaolinit  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , montmorilonit  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , ilit  $(\text{K}, \text{H}_3\text{O})(\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2, (\text{H}_2\text{O})]$ , muskovit  $\text{KAl}_2[(\text{OH}, \text{F})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ , hlorit i drugi u glinama se najčešće kao primjese javljaju minerali: kvarc, liskun, kalcit, limonit, oksidi i hidroksidi gvožđa itd [1-3]. Kvalitet gline za pojedine namene je, pored količine i vrste glinenih minerala, u velikoj meri određen količinom i vrstom primesa prisutnih u glini. U najznačajnije metode ispitivanja, na osnovu kojih se definiše njen kvalitet su: hemijska analiza, mineraloška analiza, kao i niz ispitivanja koja se odnose na fizičko-mehaničke osobine. Hemijski sastav gline zavisi od njenog mineraloškog sastava, i izražava se preko dobijenih oksida. Na osnovu hemijskog sastava može se pretpostaviti koji minerali su prisutni u glini. Tako npr. ako u hemijskom sastavu se nalazi veći sadržaj  $\text{K}_2\text{O}$ , može se pretpostaviti da se u njemu nalazi muskovit, dok ako je prisutna veća količina  $\text{SiO}_2$  upućuje na pjeskovite gline.

Prirodnim mešanjem kaolina sa kvarcnim peskom, krečnjakom, piritom, liskunom, feldpsatom i drugim primesama, dobijaju se vrlo različiti glineni materijali[4]:

Porcelanska glina (To je glina koja sadrži kaolin sa vrlo malo primesa i bele je boje. Zbog izrazite čistoće primenjuje se za izradu najfinijih keramičkih proizvoda,



Grnčarska glina ( Glina koja takođe sadrži najviše kaolina, ali ima više primesa od porcelanske gline. Za razliku od porcelanske gline boja joj varira od prljavo – bele, sive, žute, do čak crvenkaste.)

Ilovača (To je glina koja osim kaolina, oksida gvožđa i drugih primesa, sadrži i znatne količine kvarcnog peska. Boja joj obično žuta ili crvenkasta.)

Laporovita glina ( To je glina koja ima velike količine krečnjačkih primesa kalcita i dolomita, a kreće se od 25-75%. Obično je vrlo sitnozrna stena, može biti žućkaste, sivkaste, ili zelenkaste boje i često se javlja u slojevima male debljine ),

Cigarska glina (Ova glina sadrži relativno malo kaolina, a puno drugih primesa – nije mnogo plastična, ali ipak dovoljno, da se može upotrebiti za izradu opeka za zidanje i crepove)

Glina se primenjuje u proizvodnji vatrostalnih šamotnih proizvoda, kiselo-otpornih proizvoda, keramičkih proizvoda, građevinskih materijala, u proizvodnji cementa, i slično[3-11].

## MATERIJALI I METODE RADA

Uzorci za ova ispitivanja uzeti su iz otvorenog dijela površinskog kopa Rudnika uglja Ugljevik, u kojem se trenutno vrši eksploatacija uglja ( Bogutovo Selo - južni revir), a odakle se ujedno vrši i skidanje otkrivke. Samo su uzorci marinskih laporaca, koji nisu zastupljeni u navedenom području, uzeti sa druge lokacije koja pripada dijelu ležišta Bogutovo Selo - sjeverni revir. Svi uzorci su uzimani u količini od pola do jedan kilogram. Pri uzimanju uzoraka vodilo se računa da se uzmu reprezentativni uzorci, koji će okarakterisati pojedina područja rudnika, koja se nalaze na različitim dubinama i između ugljenih slojeva rudnika. Uzorci su grupisani po lokacijama sa kojih su uzimani i definisani su kao:

Marinski laporci- dva uzorka nivo 1 i 2, označeni sa 29 i 30 (slika 1.) i označavaju mjesto na rudniku sa koga su uzeti.

Krovinski laporci-deset uzoraka, obeleženi sa 4,5,6 sa različitih nivoa (nivo1, 2, 3-vapnoviti), uzorci 14, 15, 16 i 17(nivo1, 2, 3, i 4, nivo 2 je 2m iznad nivoa 1, nivo 3 je 3m od nivoa 1, a nivo 4 je 4m iznad nivoa1-neposredno ispod prvog krovnog ugljenog sloja) i uzorci 26, 27, i 28 (slika 2.)(nivo 1, 2 i 3),

Glinoviti laporci visoke krovine- deset uzoraka, obeleženi sa 9, 12, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 i 25 (slika 3.) ( uzorci od 18-23 uzeti su na nivoima koji se razlikuju jedan od drugog po 1m-visoka krovina neposredno ispod drugog krovnog ugljenog sloja, 24 i 25 između dva ugljena sloja nivo 7 i 8, uzorak 12 visoka krovina druga etaža tačka 9),

Podinske gline- pet uzoraka, obeleženi sa 2, 3, 7, 8 i 13( uzorak 7 je crvene boje, a uzorak 8 je zelenkaste boje, uzorak 13 uzet je 5m ispod glavnog ugljenog sloja) i

Bentonitne (tufitične) gline- tri uzorka, obeleženi sa 1, 10 i 11 (uzorci 10 i 11 su tufitične gline i uzeti su sa nivoa1 i 2).





Slika 1. Bademski laporci (uzorci 29 i 30)



Slika 2. Povlatni laporci (uzorci 26- 28)



Slika 3. Visoka krovina (uzorci 8- 25)

Svi uzorci su osušeni u sušnici na 105°C i mljeveni su u kugličnom mlinu do granulacije 200µm, koja je zadovoljavajuća za hemijsku analizu.

U cilju karakterizacije uzetih uzoraka, rađena je:

- hemijska analiza uzoraka ( sadržaj SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, S<sub>uk</sub> , sadržaj vlage na 105°C, gubitak mase na 1000°C (gubitak žarenjem- gž)
- termijska analiza glinenih minerala

Termijska analiza obuhvata osnovne termoanalitičke metode: DTA (Diferencijalno termijska analiza), TG (Termogravimetrija) i DTG (Derivativna ili izvedena termogravimetrija), koje su kod brojnih termoanalitičkih uređaja simultano izvedene. Termijska analiza je urađena u fabrici glinice "Alumina" u Zvorniku na aparatu tipa „Derivatograph“ MOM Budapest (Mađarska). Svi uzorci su snimani uz sledeće uslove:

referentni materijal: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;

Atmosfera: vazduh;

lončić: keramički;

peć: 1000 °C, Max. temp.: 1000,0 °C ;

DTA e.m.d.: 15,0 °C;

masa uzorka : 470,0 mg;

TG e.m.d.: 200,0 mg.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Prema već pomenutim metodama urađena je hemijska analiza uzoraka uzetih sa Rudnika uglja Ugljevik sa različitih lokacija , koji su grupisani kao:

Marinski laporci,

Krovinski laporci,

Glinoviti laporci visoke krovine,

Podinske gline i

Bentonitne(tufitične) gline.

Hemijski sastav ovih uzoraka glina dat je u sledećim tabelama 1-6.

Tabela1. Hemijska analiza uzoraka gline "Marinski laporci"

Naziv uzorka	%g.ž.	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO
Uzorak 29	27.94	24.48	7.20	7.27	0.73	29.88	1.55
Uzorak 30	22.52	33.28	6.00	10.68	0.77	17.44	1.75
<b>Sred.vred.</b>	<b>25,23</b>	<b>28.88</b>	<b>6,60</b>	<b>8,98</b>	<b>0,75</b>	<b>23,66</b>	<b>1,65</b>

Tabela 2. Hemijska analiza uzoraka gline "Krovinski laporci"

Naziv uzorka	%g.ž.	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO
Uzorak 4	30.93	28.36	3.60	4.89	0.24	28.10	0.75
Uzorak 5	16.24	65.44	1.60	2.09	0.11	12.51	0.20
Uzorak 6	19.52	44.20	6.40	13.20	0.64	9.64	1.40
Uzorak 14	24.65	44.78	2.40	3.34	0.20	22.00	0.5
Uzorak 15	21.60	42.60	7.37	10.00	0.25	16.27	1.13
Uzorak 16	28.61	32.24	4.80	7.82	0.51	22.89	1.00
Uzorak 17	23.08	38.80	8.00	11.85	0.49	12.07	3.50
Uzorak 26	27.31	30.64	4.40	8.48	0.51	24.22	1.02
Uzorak 27	23.32	41.00	4.00	9.38	0.47	19.04	0.90
Uzorak 28	20.90	50.26	4.40	6.82	0.42	14.34	0.65
<b>Sred.vred.</b>	<b>23,62</b>	<b>41,83</b>	<b>4,70</b>	<b>7,79</b>	<b>0,38</b>	<b>18,11</b>	<b>1,11</b>

Tabela 3. Hemijska analiza uzoraka gline "Glinoviti laporci visoke krovine"

Naziv uzorka	%g.ž.	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO
Uzorak 9	20.35	39.64	7.60	15.68	0.66	9.66	3.36
Uzorak12	16.39	41.66	8.40	15.80	0.66	8.28	3.24
Uzorak 18	38.12	9.94	3.20	3.85	0.31	38.80	1.55
Uzorak 19	29.75	21.72	12.00	8.71	0.38	24.49	1.25
Uzorak 20	18.49	38.45	16.00	14.89	0.62	6.52	1.60
Uzorak 21	18.42	45.94	8.00	20.66	0.75	0.20	2.15
Uzorak 22	6.84	61.82	8.80	16.28	0.91	0.33	1.50
Uzorak 23	10.14	53.48	10.80	17.66	0.89	2.00	2.05
Uzorak 24	22.19	35.22	6.40	13.10	0.55	16.50	2.50
Uzorak 25	23.40	33.08	6.00	12.54	0.66	16.90	2.70
<b>Sred.vred.</b>	<b>20,41</b>	<b>38,10</b>	<b>8,72</b>	<b>13,92</b>	<b>0,64</b>	<b>12,37</b>	<b>2,19</b>

Tabela 4. Hemijska analiza uzoraka gline "Podinske gline"

Naziv uzorka	%g.ž.	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO
Uzorak 2	13.85	53.94	10.00	14.65	0.89	3.15	2.90
Uzorak3	20.52	39.00	11.60	14.19	0.62	6.76	3.70
Uzorak 7	9.74	59.9	8.40	15.22	0.86	0.40	1.30
Uzorak 8	10.01	64.98	4.80	13.58	0.93	1.56	1.45
Uzorak 13	12.22	52.13	7.20	14.87	0.66	4.07	0.96
<b>Sred.vred.</b>	<b>13,27</b>	<b>53,99</b>	<b>8,40</b>	<b>14,50</b>	<b>0,79</b>	<b>3,19</b>	<b>2,06</b>

Tabela 5. Hemijska analiza uzoraka gline "Bentonitne(tufitične) gline"

Naziv uzorka	%g.ž.	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO
Uzorak 1	20.48	46.12	10.00	9.08	0.80	6.56	4.30
Uzorak10	22.13	35.72	4.92	9.18	0.49	16.15	2.75
Uzorak 11	12.48	53.90	7.48	14.33	0.62	3.71	2.70
<b>Sred.vred.</b>	<b>18,36</b>	<b>45,25</b>	<b>7,47</b>	<b>10,86</b>	<b>0,64</b>	<b>8,81</b>	<b>3,25</b>

Za sve uzorke, koji su uzorkovani na Rudniku uglja Ugljevik može se reći da pripadaju grupi mineralnih sirovina Glinovitih laporaca (sadržaj CaO je od 25-35%), Laporovitih glina (sadržaj CaO je od 5-25%) i Čistih glina (sadržaj CaO je od 0-5%).

Na osnovu hemijske analize za grupu uzoraka „Marinski laporci“, može se reći da pripadaju glinovitim laporcima, pošto im se sadržaj CaO kreće od 17-30%. Prema termijskoj analizi to su gline kaolinitno-ilitnog tipa i podesne su za proizvodnju cementa. Zbir urađenih komponenata srednjeg uzorka je 95,75%, bez dodatka kalijuma i natrijuma i može se konstatovati da su ostale komponente, koje prate sastav glina ( $MnO$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  i dr) u neznatnim količinama. Sadržaj  $Fe_2O_3$  (6,0-7,2%) i  $MgO$  (1,55-1,75%) je u dozvoljenim granicama u glinama, koje se koriste za proizvodnju cementa.

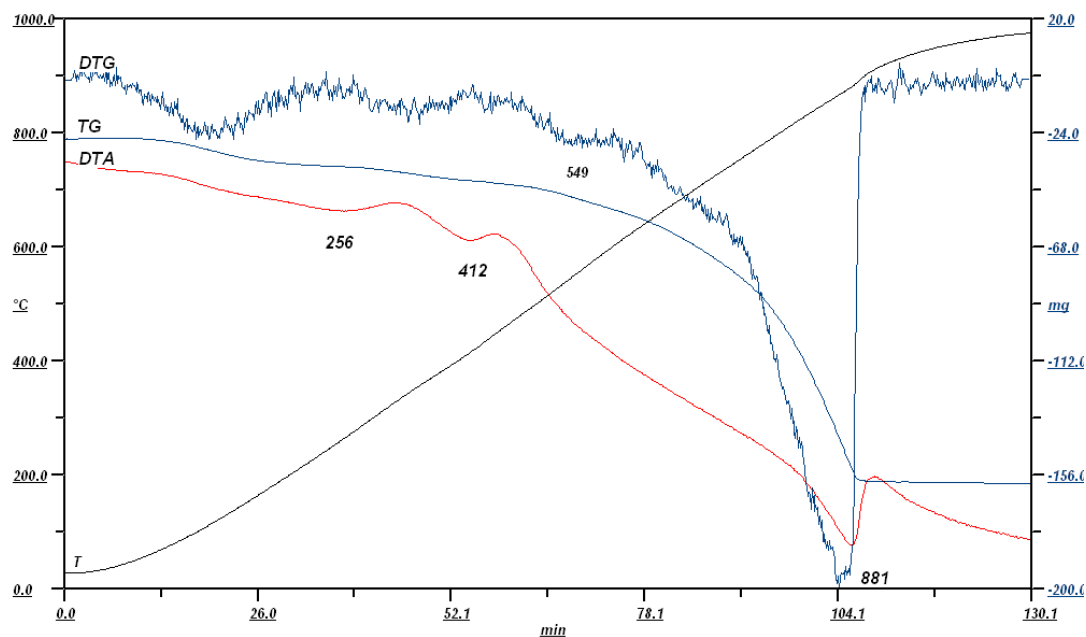
Druga grupa uzoraka pod nazivom „Krovinski laporci“, na osnovu hemijske analize za CaO nalazi se između Laporovitih glina i Glinenih laporaca, pošto se sadržaj CaO u njima kreće od 9-28%. Prema sadržaju  $Al_2O_3$  (2-12%),  $SiO_2$  (28-50%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa, uz tragove montmorilonita. Sadržaj  $Fe_2O_3$  (1,6-8%) i  $MgO$  (0,65-3,50%) je u dozvoljenim granicama u glinama, koje mogu da se koriste za proizvodnju cementa. Zbir svih urađenih komponenata srednjeg uzorka, bez  $K_2O$  i  $Na_2O$  je 97,54%, što upućuje da su ostale komponente prisutne u glinama u neznatnim količinama.

Treća grupa uzoraka „Glinoviti laporci visoke krovine“ prema sadržaju CaO pripadaju Laporovitim glinama, pošto im se sadržaj CaO kreće od 2-25%. Na osnovu sadržaja  $Al_2O_3$  (4-16%),  $SiO_2$  (10-40%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa. Sadržaj  $Fe_2O_3$  (3,2-16%) i  $MgO$  (1,25-3,36%) je u dozvoljenim granicama u glinama, koje mogu da se koriste za proizvodnju cementa. Zbir svih urađenih komponenata srednjeg uzorka ovih glina, bez  $K_2O$  i  $Na_2O$  je 96,35%, što upućuje da su ostale komponente prisutne u glinama u neznatnim količinama.

Četvrta grupa uzoraka pod nazivom „Podinske gline“ prema sadržaju CaO pripadaju Čistim glinama izuzev uzorka 3, koji prelazi u područje Laporovitih glina. Na osnovu sadržaja  $Al_2O_3$  (13,58-15,22%),  $SiO_2$  (39-54%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa. Gubitak žarenjem ovih uzoraka je nešto niži u odnosu na predhodne gline, što je u saglasnosti sa sadržajem CaO u uzorcima. Sadržaj  $Fe_2O_3$  (4,8-10%) i  $MgO$  (0,96-3,70%) je takođe u dozvoljenim granicama, u saglasnosti je sa mineraloškom formom za gline, koje se koriste u proizvodnji cementa. Zbir svih komponenata srednjeg uzorka ove grupe uzoraka je 96,20, bez  $K_2O$  i  $Na_2O$ , što takođe govori da ostale primjese u glinama su u neznatnim količinama.

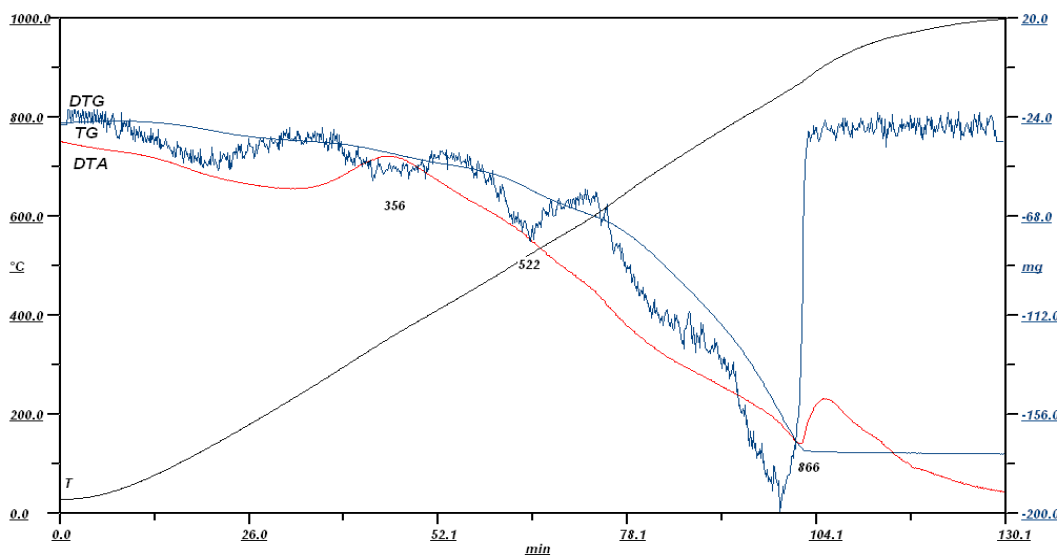
Peta grupa uzoraka pod nazivom „Bentonitne (tufitične) gline“ prema sadržaju CaO (3,71-16,15%) pripadaju mineralnim sirovinama Čistih glina i Laporovitih glina. Prema sadržaju  $Al_2O_3$  (9,08-14,33%),  $SiO_2$  (46-54%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa. Termijskom analizom je identifikovan montmorilonit i muskovit. Sadržaj  $Fe_2O_3$  (7,48-10,00%) i  $MgO$  (2,70-4,30%) je takođe u dozvoljenim granicama, u saglasnosti je sa mineraloškom formom za gline, koje se koriste u proizvodnji cementa. Zbir svih komponenata srednjeg uzorka ove grupe uzoraka je 96,10, bez  $K_2O$  i  $Na_2O$ , tako da su ostale primjese u neznatnim količinama.

Termogravimetrijska kriva ispitivanog uzorka I grupe (zajednički uzorak) sa oznakama „*Marinski laporci*“ pokazuje najveći gubitak mase u temperaturnom području sa endotermnim maksimumom na DTA krivoj na 881 °C. Ovo temperaturno područje odgovara disocijaciji karbonata, a sudeći po hemijskom sastavu i sadržaju CaO, pretežno je zastupljen kalcit,  $CaCO_3$ . Sadržaj magnezijum oksida u uzorku je mnogo manji u odnosu na CaO, i najvjerovatnije je u sastavu magnezita ( $MgCO_3$ ), čija se disocijacija odvija između 800 i 900 °C i praćena je takođe endotermnim pikom i gubitkom mase. U ovom temperaturnom intervalu vjerovatno dolazi do preklapanja endotermnih pikova karakterističnih za karbonate (Slika 1.).



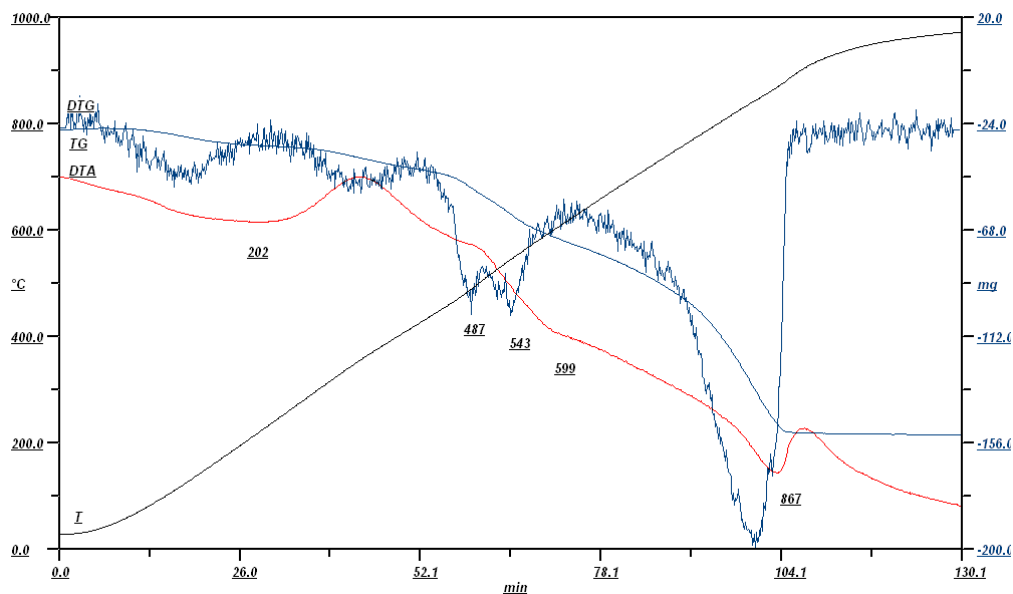
Slika 1. Termogram zajedničkog uzorka glina „Marinski laporci“

U nižem temperaturnom području na DTA krivoj, dobijenoj na zajedničkom uzorku „*Krovinski laporci*“, registrovane su promjene u vidu širokih infleksija od kojih je prva na 236 °C. Endotermni pik se uočava na temperaturi 866 °C (nešto niža temperatura nego kod prethodne grupe uzoraka), što potvrđuje prisustvo karbonata. Na DTG i TG krivoj promjene koje odgovaraju prisutnim fazama, bolje se uočavaju. DTG kriva na 522 °C bi moglo biti potvrda prisustva kaolinita  $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$  i ilita  $(\text{K},\text{H}_3\text{O})(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})]$  (Slika 2.).



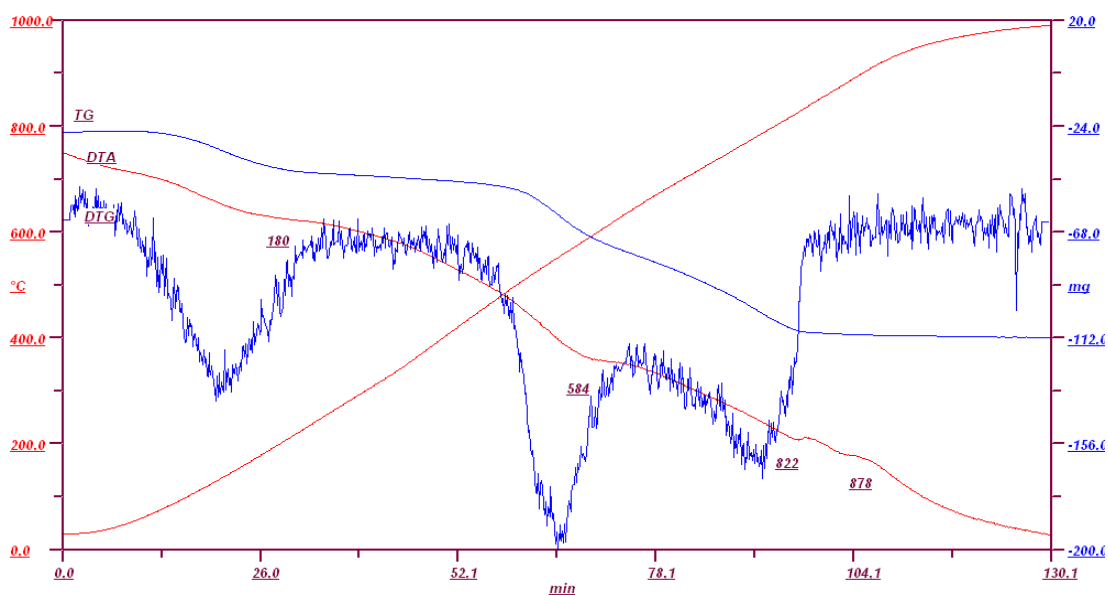
Slika 2. Termogram srednjeg uzorka glina „Krovinski laporci“

Prema kriterijumu klasifikacije, glinoviti laporci sadrže 15-35 % karbonata 85-65 % glinovitih minerala. Gubitak žarenja pri zagrijavanju uzorka iznosi = 19.33 %. Na termogramu srednjeg uzoraka glina „Glinoviti laporci visoke krovine“ (Slika 3.) zapaža se endotermni pik na 487°C i 543°C, koji potvrđuje prisustvo minerala aluminijuma i kaolinita, a endotermni pik na 867°C potvrđuje prisustvo karbonata.



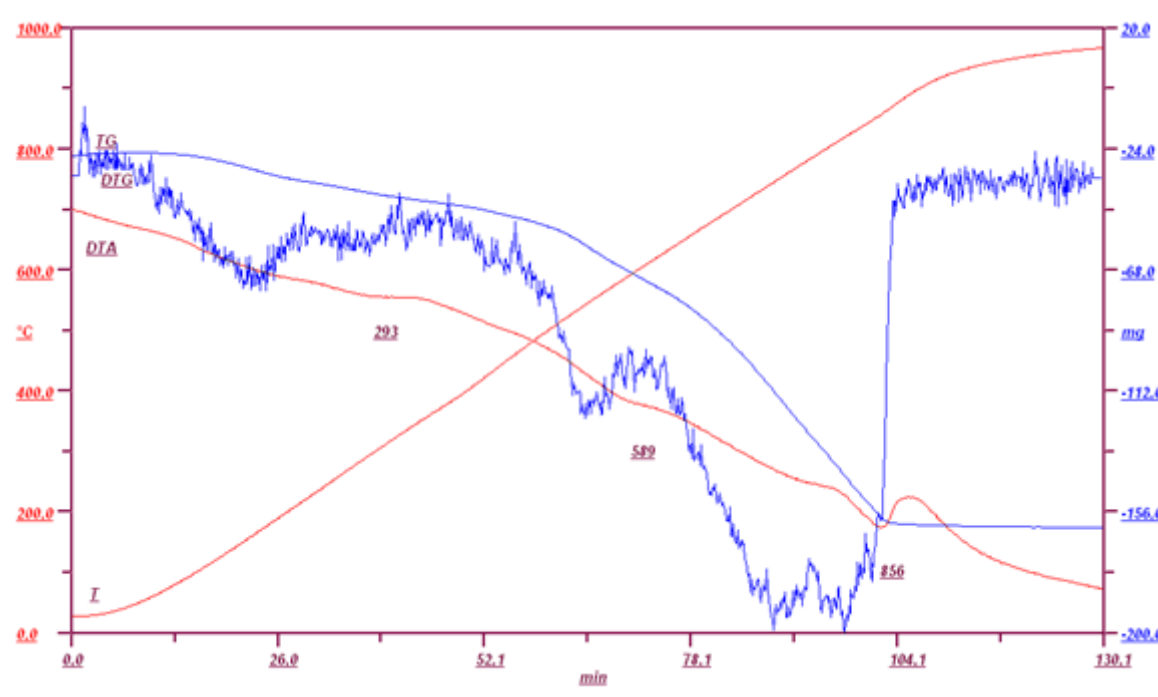
Slika 3. Termogram srednjeg uzoraka glina „Glinoviti laporci visoke krovine“

Na DTA krivoj, dobijenoj termijskom analizom zajedničkog uzorka „Podinske gline“, uočavaju se dva endotermna pika na 822°C i 878 °C. Mogu ih prouzrokovati prisutni karbonati i muskovit. Gubitak žarenja pri zagrijavanju uzorka niži je u odnosu na prethodne grupe uzoraka i iznosi 13.12 %. Na difraktogramu se zapaža i endotermni pik na 584°C, koji odgovara prisutnom kaolinitu u uzorku (Slika 4.).



Slika 4. Termogram srednjeg uzorka glina „Podinske gline“





Slika 5. Difraktogram srednjeg uzorka glina „Bentonitske (Tufitične) gline“

Na termogramu srednjeg uzorka glina „*Bentonitske (Tufitične) gline*“ zapaža se endotermni pik na 589°C, koji odgovara prisustvu kaolinita u glinama. Na DTA krivoj takođe je registrovan pik na 856 °C i koji vjerovatno potiče od prisustva karbonata. Gubitak žarenja pri zagrijavanju uzorka iznosi 19.62 %.

## ZAKLJUČCI

Za sve uzorke, koji su uzorkovani na Rudniku uglja Ugljevik može se reći da pripadaju grupi mineralnih sirovina Glinovitih laporaca (sadržaj CaO je od 25-35%), Laporovitih glina (sadržaj CaO je od 5-25%) i Čistih glina (sadržaj CaO je od 0-5%).

Na osnovu hemijske analize za grupu uzoraka „**Marinski laporci**“, može se reći da pripadaju glinovitim laporcima, pošto im se sadržaj CaO kreće od 17-30%. Prema termijskoj analizi to su gline kaolinitno-ilitskog tipa i podesna je za proizvodnju cementa.

Druga grupa uzoraka pod nazivom „**Krovinski laporci**“, na osnovu hemijske analize za CaO nalazi se između Laporovitih glina i Glinenih laporaca, pošto se sadržaj CaO u njima kreće od 9-28%. Prema sadržaju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2-12%),  $\text{SiO}_2$  (28-50%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa, uz tragove montmorilonita. Sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (1,6-8%) i  $\text{MgO}$  (0,65-3,50%) je u dozvoljenim granicama u glinama, koje mogu da se koriste za proizvodnju cementa.

Treća grupa uzoraka „**Glinoviti laporci visoke krovine**“ prema sadržaju CaO pripadaju Laporovitim glinama, pošto im se sadržaj CaO kreće od 2-25%. Na osnovu sadržaja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4-16%),  $\text{SiO}_2$  (10-40%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa. Sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (3,2-16%) i  $\text{MgO}$  (1,25-3,36%) je u dozvoljenim granicama u glinama, koje mogu da se koriste za proizvodnju cementa.

Četvrta grupa uzoraka pod nazivom „**Podinske gline**“ prema sadržaju CaO pripadaju Čistim glinama izuzev uzorka 3, koji prelazi u područje Laporovitih glina. Na osnovu sadržaja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13,58-15,22%),  $\text{SiO}_2$  (39-54%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline

kaolinit-ilitnog tipa. Gubitak žarenjem ovih uzoraka je nešto niži u odnosu na predhodne gline, što je u saglasnosti sa sadržajem CaO u uzorcima. Sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (4,8-10%) i  $\text{MgO}$  (0,96-3,70%) je takođe u dozvoljenim granicama, u saglasnosti je sa mineraloškom formom za gline, koje se koriste u proizvodnji cementa.

Peta grupa uzoraka pod nazivom „**Bentonitne(tufitične) gline**“ prema sadržaju CaO (3,71-16,15%) pripadaju mineralnim sirovinama Čistih glina i Laporovitih glina. . Prema sadržaju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (9,08-14,33%),  $\text{SiO}_2$  (46-54%), a i na osnovu termijske analize može se reći da su to gline kaolinit-ilitnog tipa. Termijskom analizom je identifikovan montmorilonit i muskovit. Sadržaj  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (7,48-10,00%) i  $\text{MgO}$  (2,70-4,30%) je takođe u dozvoljenim granicama, u saglasnosti je sa mineraloškom formom za gline, koje se koriste u proizvodnji cementa.

## LITERATURA

- [1] Tecilazić-Stevnović, M., Osnovi tehnologije keramike, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (1990) p 48-72.
- [2] Kostić-Gvozdenović, Lj., Ninković, R., Neorganska hemijska tehnologija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (1997) p126-128.
- [3] Hamzabegović, A., Glina kao mineralna sirovina, Zemaljski muzej Bosne i Hercegovine, Sarajevo, (2015) p. 25-30.
- [4] Brzaković, P., Priručnik za proizvodnju i primenu građevinskih materijala nemetalnog porekla, Beograd (2000), 238-245 .
- [5] Lazić D., Penavin-Škundrić, J., Sladojević, S., Vasiljević, Lj., Smiljanić, R., Kešelj, D., Smiljanić, D., Ispitivanje kvaliteta gline i mogućnosti njene eksploatacije sa lokaliteta „Ulice“, VIII Nučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem „Metalni i nemetalni anorganski materijali“ Zenica 27-28.april. 2010, p 201-207.
- [6] Jovanović, M., Zelić, J., Ispitivanje i karakterizacija glina Srednje Bosne, VIII Nučno/stručni simpozij sa međunarodnim učešćem „Metalni i nemetalni anorganski materijali“ Zenica 27-28.april 2010, p 190-201.
- [7] Mitrović, A., Komljenović, M., Ilić, B., Ispitivanja mogućnosti korišćenja domaćih kaolinskih glina za proizvodnju metakaolina, Hem. ind. 63 (2) (2009), 107–113.
- [8] Zlatunić, R., Nastanak gline, tehnologija i mineralogija keramike, Histria archaeologica, 36 (2005), 61-114.
- [9] Mitrović, A., Jevtić D., Miličić Lj., Ilić B., Karakteristike portland cementa sa dodatkom metakaolina dobijenog kalcinacijom domaće kaolinske gline, Građevinski materijali i konstrukcije, 53 (3) (2010), 32-43
- [10] Arsenović, M., Pezo L., Radojević, Z., Stanković, S. Opekarske gline iz Srbije - primena u proizvodnji grube keramike, Hem. Ind., 67 (5) (2013), 811-822.



- [11] Erić-Antonić, S., Filipović-Petrović, L., Kovačević V., Vujić V., Primena laporovite gline Jazovik, Tehnika - Naše građevinarstvo, 56( 6) (2002), 15-18

## CHARACTERIZATION OF CLAYS FROM UGLJEVIK COAL SURFACE MINE

Dragica Lazić<sup>1</sup>, Dragana Kešelj<sup>1</sup>, Mitar Perušić<sup>1</sup>, Dijana Drljača<sup>2</sup>, Gordana Ostojić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik, Republic of Srpska, B&H

<sup>2</sup> Alumina factory „Alumina“ AD, Zvornik, Republic of Srpska, B&H

<sup>3</sup> University of Banja Luka, Faculty of Tehnology, Republic of Srpska, B&H

Clays are basic and the oldest raw materials for production of ceramic products, cements, refractory products etc. Depending on the chemical and mineralogical composition of clay, it will determine its use. The aim of this paper is examination of the clay quality from surface mining of coal from Ugljevik for the purpose of its application for the production of the cement. In this work it is presented the result of chemical analysis ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ,  $\text{CaO}$ , loss on ignition –LOI) and the thermal analysis of samples from five different locations. Experimental chemical methods are used: gravimetry ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , loss on ignition on  $1000^\circ\text{C}$  –LOI), potentiometric titration ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), spectrophotometry ( $\text{TiO}_2$ ) and atomic-absorption spectrophotometry ( $\text{MgO}$ ). Mineralogical composition was determined using thermal analysis methods: differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry (TG) and derivative thermogravimetry (DTG). All of the samples, which are sampled from Ugljevik coal surface mine, belong to the group of mineral raw materials of clay marl ( $\text{CaO}$  content of 25-35%), marl clay ( $\text{CaO}$  content of 5-25%) and Pure clay ( $\text{CaO}$  content of 0-5%).

Key words: clay, marl, cements

## ODREĐIVANJE KOEFICIJENATA VISKOZNOSTI RASTVORA POLIMERA U BAZNIM ULJIMA

Naučni rad

\*Aleksandra Šinik<sup>1</sup>, Tatjana Botić<sup>1</sup>, Jovan Todorović<sup>2</sup>, Slavica Kozarac<sup>1</sup>, Pero Dugić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, aleksandra.sinik@unibl.rs

<sup>2</sup>Tehnosint, Banja Luka, office@tehnosint.com

Osnovna viskozno-temperaturna svojstva motornih i nekih industrijskih ulja se postižu primjenom mineralnih i sintetičkih baznih ulja i aditiva za poboljšanje indeksa viskoznosti. U radu je ispitano ponašanje poboljšivača viskoznosti tipa olefin-kopolimer u rastvorima mineralnih, hidrokrekovanih i PAO (polialfaolefinskih) baznih ulja. Standardnom metodom ASTM D 445, određena je kinematička viskoznost rastvora baznih ulja, na osnovu kojih su izračunate vrijednosti relativne, specifične i redukovane viskoznosti. Praćena je zavisnost relativne i redukovane viskoznosti od koncentracije polimera u određenom baznom ulju na temperaturama 40°C i 100°C. Grafičkim predstavljanjem ove zavisnosti izražene preko jednačina Huggins-a i Kraemer-a, određena je vrijednost graničnog viskozitetnog broja. Najmanju vrijednost graničnog viskozitetnog broja pokazao je rastvor polimera u polialfaolefinskom baznom ulju.

Ključne riječi: poboljšivači indeksa viskoznosti, jednačina Huggins-a i Kraemer-a, granični viskozitetni broj

### UVOD

Tokom posljednjih decenija zahtjevi za ulja i maziva su veoma povećana, a i očekuje se stalni rast zbog kontinuiranih inovacija u automobilske industriji. [1]

Jedan od bitnih zahtjeva za motorno ulje za podmazivanje je da mora imati dovoljno nisku viskoznost pri niskim temperaturama kako bi se pomogao hladni start motora s minimalnim utroškom snage. Takođe, potrebno je da ima odgovarajuću viskoznost na visokim temperaturama, koje će obezbjediti dovoljnu debljinu sloja i malu potrošnju ulja. [2]

Motorno ulje ima ulogu podmazivanja pokretnih dijelova motora uz smanjenje trenja i trošenja metalnih površina te samim tim treba da obezbjedi pravilan rad motora i njegovu dugovječnost. Da bi se osigurao određen kvalitet motornih ulja tokom proizvodnje i da gotovi proizvodi zadovoljavaju proizvodne specifikacije potrebno je poznavati fizičko-hemijske karakteristike motornih ulja. Dodatkom aditiva baznim uljima se postižu određena fizičko-hemijska svojstva značajna za kvalitet motornih ulja. Aditivi za maziva su supstance koje unose nova pozitivna svojstva ili poboljšavaju već postojeće karakteristike maziva. Aditivi se dijele na one koji poboljšavaju svojstva baznih ulja kao što su: nisko-temperaturna svojstva, visoko-temperaturne karakteristike i na one koji doprinose nekim karakteristikama koje ulja nisu posjedovala, kao sklonost nastajanju emulzije, antikorozivna svojstva, poboljšana svojstva otpornosti na opterećenje itd.

Pored ostalih (depresanti, deterdženti, antioksidansi, inhibitori korozije), kao aditivi se veoma mnogo koriste aditivi za poboljšanje indeksa viskoznosti (*poboljšivači indeksa viskoznosti*). Poboljšivači indeksa viskoznosti su ključni sastojak u modernim mazivima, jer mijenjaju karakteristike tečenja maziva i neophodni su za većinu multigradnih ulja, utičući na njihovo korišćenje u većem temperaturnom opsegu i eliminišući potrebu za korišćenjem sezonskih ulja. [1]

**Viskoznost**

Viskoznost je definisana kao mjera unutrašnjeg trenja koje djeluje kao otpor na promjenu položaja molekula pri strujanju tečnosti kada se one nalaze pod djelovanjem sile smicanja, odnosno, to je otpor tečnosti na smicanje njezinih čestica. [3] Unutrašnje trenje mora biti što manje, kako bi osigurao nesmetan rad uređaja. [4] Kretanjem tečnosti, među njihovim česticama pa i između čestica tečnosti i površine s kojima ona dolazi u dodir, nastaju sile trenja uzrokovane otporom tečnosti prema smicanju čestica, ali i zbog hrapavosti tih površina. Viskoznost je promjenjiva veličina obrnuto proporcionalna temperaturi.

Jedna od najvažnijih karakteristika nekog maziva je stabilnost viskoznosti sa promjenom temperature, odnosno viskozno-temperaturna svojstva. [3] Empirijski broj koji pokazuje kako se viskoznost nekog ulja mijenja porastom ili sniženjem temperature naziva se indeks viskoznosti. Njegova visoka vrijednost označava relativno malu sklonost promjeni viskoznosti s temperaturom, za razliku od nižeg indeksa viskoznosti koji ukazuje na veliku promjenu viskoznosti s temperaturom. [5] Ako fluid mijenja viskoznost sa promjenom temperature, onda na niskim temperaturama velika viskoznost može dovesti do havarije pumpi, amortizera i drugih vitalnih sklopova. Tokom cijele godine mogu da se koriste multigradna ulja indeksa viskoznosti preko 130, dok ostala ulja moraju biti označena kao jednosezonska. Promjena indeksa viskoznosti kod uzoraka motornog ulja se javlja kao posljedica promjena viskoznosti na 40°C i 100°C. Standardnim metodama: ISO 2909; ASTM D 2270; JUS B.H8.024 je opisano ovo svojstvo.

Pojam relativne viskoznosti  $\eta_{rel}$ , predstavlja količnik viskoznosti rastvora  $\eta$  i viskoznosti čistog rastvarača  $\eta_o$ :

$$\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_o}$$

i koristi se za proučavanje uticaja strukture i molarne mase polimera na viskoznost njihovih rastvora u različitim rastvaračima, kao i interakcije polimer-rastvarač.

Priraštaj viskoznosti rastvarača, koji je prouzrokovan rastvorenim polimerom se iskazuje specifičnom viskoznošću, koja je definisana sljedećim izrazom:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$$

Izraz koji uzima u obzir i koncentraciju rastvorenog polimera, a definiše redukovanu viskoznost (viskozitetni broj) kao priraštaj specifične viskoznosti po jedinici koncentracije je:

$$\eta_{red.} = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

Da bi se odredio granični viskozitetni broj (*unutrašnja viskoznost*),  $[\eta]$  prema Huggins-u, specifična viskoznost  $\eta_{sp}$  se mjeri za niz koncentracija polimera  $c$ , te se vrši ekstrapolacija vrijednosti  $\eta_{sp}/c$  na beskonačno razrjeđenje ( $c=0$ ). [2] Grafičkim predstavljanjem izraza:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_1[\eta]^2 c$$

u dijagramu zavisnosti  $\eta_{sp}/c$  od koncentracije  $c$ , vrijednost unutrašnje viskoznosti se dobije određivanjem odsjeka na ordinati.

Kraemer-ova jednačina se koristi za određivanje logaritamskog viskozitetnog broja (*inherentna viskoznost*) ekstrapolacijom krive na  $c=0$ , čija relacija glasi:

$$\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k_2[\eta]^2 c \quad [2]$$

Ako se na istom dijagramu na ordinate nanesu vrijednosti redukovane i inherentne viskoznosti a na apscisu odgovarajuće koncentracije, dobiju se dvije prave linije koje treba da se sijeku u istoj tački na ordinati, jer limes obe jednačine određuje istu vrijednost,  $[\eta]$ . [6]

$k_1$  je Huggins-ova a  $k_2$  Kraemer-ova konstanta. Ove konstante su povezane sljedećom relacijom:

$$k_1 + k_2 = 1/2$$

Dosljednost ove relacije nije uslovljeno prirodom polimera/rastvarača već vrijedi bez obzira na fizičke osobine. [7]

**Aditivi za poboljšanje indeksa viskoznosti**

Poboljšivači indeksa viskoznosti su organski polimeri koji su rastvorljivi u ulju i koji se dodaju umjesto teže uljne komponente i osiguravaju ugušćenje, kao i dobru smičnu stabilnost u uslovima mehaničkih opterećenja. Kao što im i sam naziv govori oni poboljšavaju indeks viskoznosti a nazivaju se još modifikatori trenja. [8] Aditivi za poboljšanje indeksa viskoznosti su nosioci važnih viskozimetrijskih karakteristika multigradnih motornih ulja, a to su: na niskim temperaturama potrebno je tečno ulje, tako da se prilikom starta motora s malim unutrašnjim trenjem troši minimalna snaga motora; na visokim temperaturama potrebno je ulje određene viskoznosti, koje će osigurati dovoljnu debljinu uljnog filma i malu potrošnju ulja; kod visokih pritisaka potrebno je ulje koje će osigurati određenu debljinu uljnog sloja, pored toga što današnja motorna ulja sadrže aditiv protiv trošenja. [9]

Mehanizam djelovanja ovih aditiva je zasnovan na različitim konformacijama polimernih molekula pri niskim i visokim temperaturama. Ulja koja sadrže ove aditive se ne ponašaju u skladu s Njutnovim zakonom viskoznosti, pa se npr. dinamička viskoznost mijenja pod uticajem veličine smičnog naprezanja. Smična naprezanja koja se javljaju između klipa i stjenki cilindra u motoru uzrokuju ireverzibilnu razgradnju molekula polimera na manje dijelove. Kod ulja koja sadrže aditive za poboljšanje indeksa viskoznosti, mogu se zapaziti dvije vrste pada viskoznosti i to: privremeni, koji nastaje usljed nenjutnovskih ponašanja protoka i stalni pad viskoznosti, koji nastaje usljed smične degradacije molekula polimera.

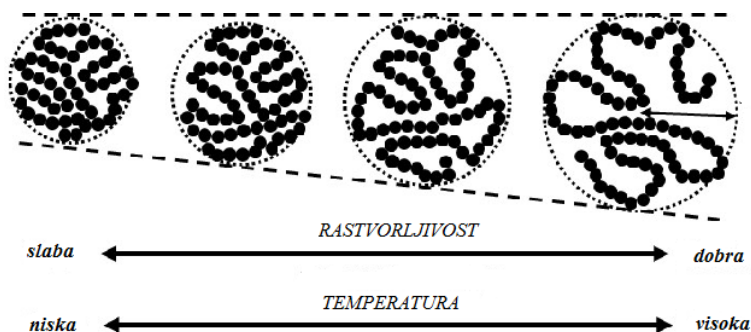
Dodatak poboljšivača indeksa viskoznosti tipa polimera utiče na ponašanje ulja u pogledu karakteristika tečenja. Osjetljivost poboljšivača indeksa viskoznosti na mehanička naprezanja povećava se povećanjem molekulске mase polimernih dodataka. Velika smična naprezanja uzrokuju ireverzibilnu razgradnju molekula polimera i smanjuje njihovu molekulsku masu. Ovo smanjenje prosječne molekulске mase rezultuje smanjenjem viskoznosti i indeksa viskoznosti.

Rastvaranje makromolekula polimera u baznom ulju je veoma spor process, koji može da traje daniima, ako se ne ubrza miješanjem ili povišenjem temperature. Njihova rastvorljivost zavisi i od hemijske strukture (polarnost, razgranatost, umrežanost), molarne mase, kao i osobina rastvarača-baznog ulja, na datoj temperaturi. Rastvaranjem polimera poboljšivača indeksa viskoznosti u mineralnom ulju nastaju koloidni sistemi određenih fizičkih svojstava, koji zavise od prirode i dužine molekula kao i vrste rastvarača. Molekuli polimera formiraju manje ili više čvrsto klupko, a čija veličina i čvrstina zavise od interakcija polimer-rastvarač i sila koje djeluju u samoj molekuli. Na rastvorene molekule polimera djeluju dvije vrste sila:

Intramolekulske sile, koje djeluju unutar same molekule. Rezultat njihovog djelovanja je da molekule poprimaju klupčastu konformaciju male hidrodinamičke zapremine te se neznatno povećava viskoznost.

Intermolekulske sile, koje djeluju između molekula polimera i baznog ulja. Ove sile su suprotne intramolekulskim silama pa se klupko nastoji odmotati. [5]

S povećanjem djelovanja intermolekulskih sila smanjuju se intramolekulska međudjelovanja pri čemu molekule polimera zauzimaju izdužene konformacije velike hidrodinamičke zapremine te se povećava viskoznost. Na ove procese utiču temperatura, kvalitet rastvarača polimera i molekulska masa polimera. Efikasnost rastvarača zavisi od njegove sličnosti s hemijskom strukturom polimera. Za istu količinu polimera rastvorenog u različitim rastvaračima veću viskoznost daje dobar rastvarač dok temperatura ima neznatan uticaj. Rastvorljivost polimera u ulju se smanjuje s povećanjem njegove molekulске mase.



Slika 1. Mehanizam djelovanja poboljšivača viskoznosti [2]

Figure 1. The mechanism of action of viscosity improver

Najpoznatiji polimerni dodaci kao poboljšivači indeksa viskoznosti su poliestarskog tipa (polimetakrilati (PMA)), ili ugljovodoničnog tipa (kopolimeri alkena (OCP)), hidrogenizovani stiren-dienski kopolimer (STD), stiren poliester (STEP),...). [10] Ovi polimeri se najčešće dodaju u količini do oko 5 %. Dodatkom ovih aditiva povećava se i viskoznost ulja, pa se oni radije upotrebljavaju za manje viskozna ulja ili multigradna ulja. Pri radu motora temperatura se mijenja od -40 do +180 °C. Porastom temperature viskoznost se jako smanjuje i istovremeno se mijenja i konformacija polimernih molekula (povećava se prosječna dimenzija klupka tj. hidrodinamička zapremina) čime se kompenzuje smanjenje viskoznosti. Pri sniženju temperature događa se obrnuto.

### Polimetakrilati (PMA)

Polimetakrilatni aditivi su polimeri na bazi dugolančanih estera metakrilne kiseline s 8 do 20 ugljenikovih atoma, nastali slobodno-radikalnom polimerizacijom odgovarajućih monomera. Postoje tri grupe PMA s obzirom na dužinu alkil grupe iz prirodnih ili sintetičkih alkohola (kratki alkil lanci ( $C_1$ - $C_{10}$ ), srednji ( $C_{12}$ - $C_{15}$ ) i dugački ( $C_{18}$ - $C_{20}$ )) koja se koristi u proizvodnji metakrilnih estara. Alkil grupe s više od 14 C-atoma stupaju u interakciju s parafinskim voskom u baznim uljima, te u vezi s tim komercijalni polimetakrilati objedinjuju osobine sniženja tačke tečenja i poboljšanja indeksa viskoznosti u istom makromolekulu. Do sniženja tačke tečenja dolazi jer duge alkil grupe na metakrilatnom aditivu kokristalizuju s dugolančanim parafinima ulja, ometaju povezivanje parafinskih kristala u veće nakupine i formiranje gela. [5].

PMA ima izrazito dobru rastvorljivost u različitim tipovima baznih ulja a posjeduje i dobru toplotnu postojanost i oksidacionu stabilnost. [8] Prosječna molekulska masa poboljšivača indeksa viskoznosti na osnovi polimetakrilata koji se koriste za motorna ulja je između 250 000 i 750 000 g/mol, a polidisperznost je  $M_w/M_n = 3-4$  [11]. Komercijalni proizvodi su najčešće koncentrovani rastvori u baznom ulju sa sadržajem polimera 35-60%. Sadržaj čvrstog polimera može da bude i do 70% u komercijalnim proizvodima druge namjene (hidraulična ulja i ulja za mjenjače).

S obzirom na povoljan odnos cijena/performance proizvodi polimetakrilata sa disperznim osobinama su komercijalno veoma zastupljeni. Nedostatak u odnosu na kopolimere alkena im je u manjoj sposobnosti poboljšanja viskoznosti za iste vrijednosti molarnih masa.

### Olefinski kopolimeri (OCP)

Olefinski kopolimeri su kopolimeri etilena i propilena i nastaju polimerizacijom u rastvoru. Maseni udio etilena u kopolimeru iznosi od 40 - 60 % m/m. Njihov odnos u poboljšivaču viskoznosti je kompromis između sposobnosti ugušćenja, odnosno povećanja viskoznosti na visokim temperaturama i rastvorljivosti na niskoj temperaturi. S povećanjem udjela viskoznosti povećava se viskoznost rastvora, ali previše etilena dovodi do kristalizacije polimera i nerastvorljivosti na nižim temperaturama. Kopolimeri s veoma visokim udjelom etilena povećavaju sklonost stvaranju kristalnih struktura s parafinskim ugljovodonicima mineralnog baznog ulja te time smanjuju protok

ulja. Povećano učešće propilena takođe nije poželjno, zbog male oksidacione stabilnosti. OCP posjeduje i dobru rastvorljivost te toplotnu stabilnost. OCP karakteriše izvrsna sposobnost ugušćivanja, te on ima važnu primjenu kao poboljšivač indeksa viskoznosti u motornim uljima, čije su polidisperznosti  $M_w/M_n = 2 - 2,5$ . Prosječna molekulska masa OCP kopolimera, kreće se od 50 000 do 200 000 g/mol. Ovi poboljšivači indeksa viskoznosti ne posjeduju svojstvo poboljšavanja tačke tečenja, već se u tu svrhu miješaju s 2-3 % konvencionalnih poboljšavača tačke tečenja. Kao komercijalni proizvodi nalaze se u čvrstom obliku ili koncentrovani rastvori u baznom ulju (6-15%). Prednost OCP u odnosu na druge poboljšivače indeksa viskoznosti je niska cijena. [8]

### Hidrogenovani stiren-dienski kopolimeri

Stiren-dien kopolimeri se dobijaju anjonskom polimerizacijom stirena i diena. Polimerizacijom u rastvoru dobije se koncentracija čvrstog polimera 20-25%. Komercijalni polimer se isporučuje u obliku koncentrovanog rastvora (6-20%), u obliku granula ili u obliku čvrstih blokova, dobijenih presovanjem. Anjonskom polimerizacijom nastaju polimeri sa uskom raspodjelom molarnih masa, te zbog toga posjeduju odličnu sposobnost ugušćenja. Međutim, prisustvo aromatskih prstenova i dvostrukih veza čini ove polimere više osjetljivim na oksidaciju, naročito ako se preostale dvostruke veze potpunosti ne zasite katalitičkim hidrogenovanjem, koje obavezno slijedi nakon polimerizacije.

Zavisno od vrste prisutnog diena razlikuju se stiren-butadienski (SBC) i stirenizoprenski (SIP) kopolimeri. Odlikuju se optimalnom molekulskom masom otpornom na smična naprezanja prilikom upotrebe u motornim uljima. Glavni nedostatak im je visoka cijena. [8]

Stiren-izoprenski kopolimeri posjeduju dobra visokotemperaturna i niskotemperaturna svojstva (pumpabilnost). Prosječna molekulska masa stiren-izoprenskih kopolimera kreće se od 50 000 do 100 000 g/mol. Najširu primjenu imaju kod motornih ulja. Takođe se mogu koristiti i u drugim područjima primjene uz stroge zahtjeve za smičnu stabilnost, npr. kod transmisija u traktorima.

## MATERIJAL I METODE RADA

Eksperimentalna ispitivanja su vršena u laboratorijskim uslovima. Sva ispitivana bazna ulja i polimeri su komercijalni proizvodi poznatih evropskih proizvođača. Kao poboljšivač indeksa viskoznosti korišćen je olefin kopolimer. Za analizu su pripremljeni rastvori poboljšivača viskoznosti tri vrste baznih ulja: mineralna bazna ulja, hidrokrekovana bazna ulja i polialfaolefini (tabela 1). Priprema uzoraka je obuhvatala rastvaranje polimera u baznom ulju uz konstantno miješanje radi homogenizacije i efikasnijeg rastvaranja uz zagrijavanje na temperaturi od 90°C. Poboljšivač viskoznosti je rastvoren u uzorcima baznih ulja u rasponu koncentracija od 0,3% do 1,2%.

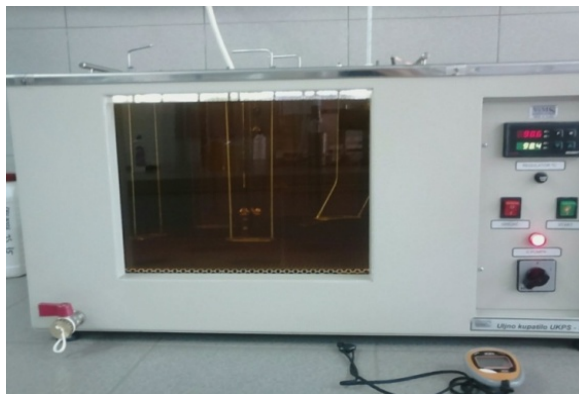
Tabela 1. Fizičko-hemijske karakteristike ispitivanih baznih ulja i metode ispitivanja

Table 1. Physico-chemical characteristics of the test base oils and test methods

Fizičko-hemijska karakteristika	Metoda ispitivanja	Bazno ulje		
		PAO 6	HC 6	SN 150
Kinematička viskoznost na 100°C [mm <sup>2</sup> /s]	ISO 3104	5,77	6,07	5,18
Kinematička viskoznost na 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	ISO 3104	30,21	34,07	29,82
IV	ISO 2909	130	125	103
Tačka paljenja [°C]	ISO 2592	230	240	205
Tačka tečenja [°C]	ISO 3016	-54	-9	-9
Sadržaj sumpora [% m/m]	ISO 20847	<0,01	0,03	0,7

Sadržaj aromatskih ugljovodonika [% m/m]	IEC 60590	0	5,2	8,3
Sadržaj parafina [% m/m]	IEC 60590	100	63	58,4

Korišćenjem viskozimetra po Übbelohde-u (slika 2.) su određivane vrijednosti kinematičke viskoznosti baznog ulja i rastvora polimera u baznom ulju različitih koncentracija na temperaturama  $40 \pm 0,1$  °C i  $100 \pm 0,1$  °C.



Slika 2. Viskozimetar u termostatiranom kupatilu

Figure 2. Viscometer in a thermostatted bath

Postupak određivanja kinematičke viskoznosti je propisan standardnom metodom ASTM D 445, kojom je opisano mjerenje vremena za koje određena količina ispitivane tečnosti slobodnim padom prođe kroz kalibrisanu kapilaru staklenog viskozimetra. Vrijednost kinematičke vrijednosti se dobije množenjem izmjernog vremena s konstantom viskozimetra, izražena u  $\text{mm}^2/\text{s}$ .

Zavisnost promjene viskoznosti s promjenom temperature se najbolje iskazuje preko indeksa viskoznosti. Indeks viskoznosti se izračunava prema standardnoj metodi ASTM D 2270, iz vrijednosti kinematičkih viskoznosti tečnih proizvoda određenih na 40°C i 100°C.

Relativna viskoznost,  $\eta_{rel}$ , izračunata je kao srednja vrijednost tri mjerenja prema formuli:

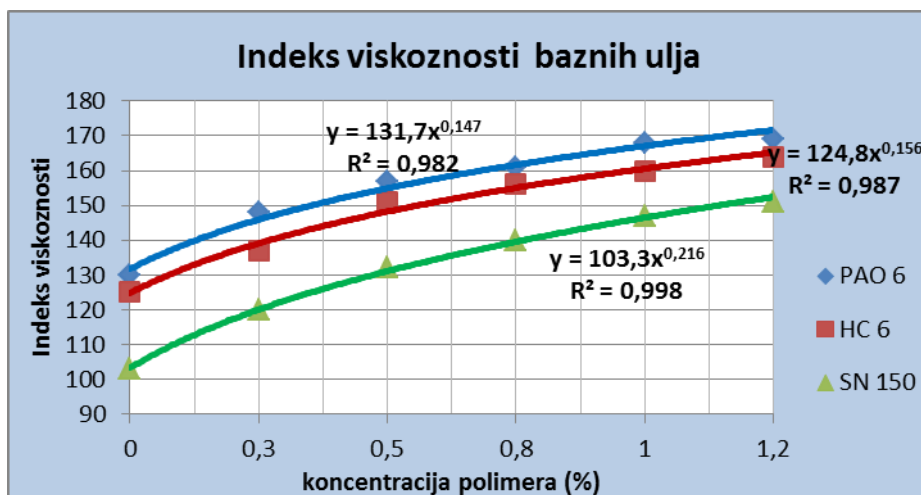
$\eta_{rel} = t / t_0$ , gde je  $t_0$  vrijeme proticanja baznog ulja, a  $t$  vrijeme proticanja rastvora polimera u baznom ulju određene koncentracije. Na osnovu relativne viskoznosti izračunata je specifična viskoznost  $\eta_{sp}$ , kao:  $\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1$ ,

a zatim i redukovana viskoznost,  $\eta_{red}$ , prema formuli:  $\eta_{red} = \eta_{sp} / c$ ,

gdje je  $c$  – koncentracija rastvora baznog ulja izražena u g/100g. Grafičkim prikazivanjem zavisnosti redukovane viskoznosti rastvora polimera od koncentracije u datom baznom ulju, te ekstrapolacijom krive na nultu vrijednost koncentracije ( $c = 0$  g/100g) dobija se vrijednost graničnog viskozitetnog broja.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Slika 3 ilustruje zavisnost indeksa viskoznosti ispitivanih rastvora baznih ulja od koncentracije poboljšivača indeksa viskoznosti.

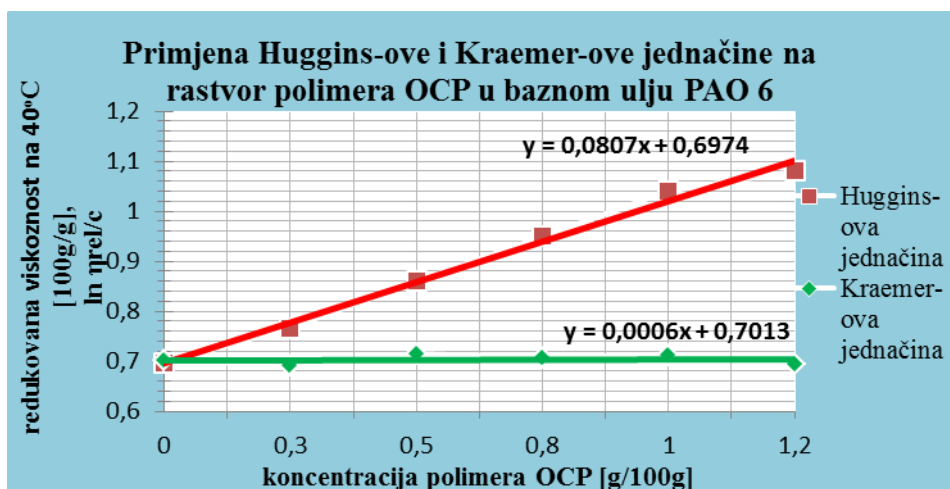


Slika 3. Korelacija između IV rastvora baznih ulja i koncentracije polimera  
Figure 3. Corelation IV solution base oils and concentration of the polymer

Sa slike 3. se jasno uočava porast vrijednosti indeksa viskoznosti rastvora s porastom koncentracije polimera kod svih uzoraka baznih ulja. Sve tri funkcije pokazuju eksponencijalnu zavisnost i dobro slaganje eksperimentalnih rezultata sa matematičkom funkcijom dobijenom kompjuterskom obradom rezultata. Korelacioni faktor je preko 0,98.

Od svih ispitivanih rastvora baznih ulja, najveća vrijednost indeksa viskoznosti je postignuta u rastvoru polialfaolefina i pri koncentraciji polimera od 1,2% iznosi 169. Dodatak polimera u koncentraciji od 1,2% dovodi do povećanja indeksa viskoznosti rastvora polialfaolefina za 30%. Pri istoj koncentraciji polimera, kod hidrokrekanog baznog ulja dolazi do povećanja indeksa viskoznosti za 31,2%, dok je povećanje indeksa viskoznosti najviše izraženo kod mineralnog baznog ulja i iznosi 46,6%. Iz dijagrama se može uočiti da pri dodatku polimera oko 1% i više dolazi do znatno manjeg povećanja indeksa viskoznosti rastvora ispitivanih baznih ulja.

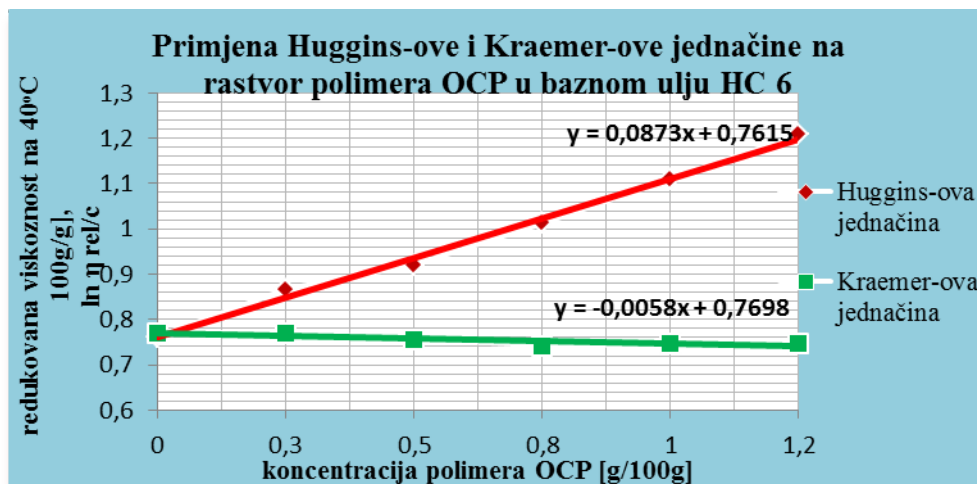
Sljedeći dijagrami prikazuju ponašanje ispitivanog poboljšivača viskoznosti u rastvorima baznih ulja ilustrujući zavisnost relativne i redukovane viskoznosti od koncentracije polimera u određenom baznom ulju na datoj temperaturi.



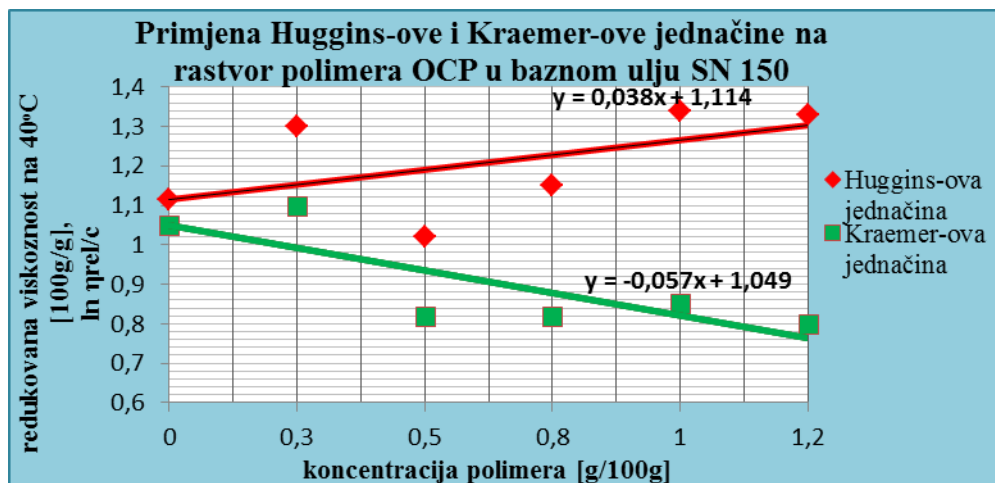
Slika 4. Zavisnost redukovane viskoznosti od koncentracije polimera u baznom ulju PAO 6 na 40°C.  
Figure 4. The dependence of the viscosity reduction of the concentration of the polymer in base oil PAO 6 at 40°C.



Na slici 4. je prikazan dijagram za dvije funkcije. Jedna od njih (crvena linija) je dobijena primjenom Huggins-ove jednačine, koja predstavlja zavisnost redukovane viskoznosti (100g/g) od koncentracije. Druga funkcija (zeleno linija) je nastala primjenom Kraemer-ove jednačine, koja predstavlja količnik prirodnog logaritma (po bazi e) relativne viskoznosti i koncentracije polimera (g/100g) u zavisnosti od koncentracije. Primjenom ovih jednačina dobija se vrijednost unutrašnje viskoznosti od oko 70 g/g, koja pokazuje njihovo relativno dobro slaganje.



Slika 5. Grafičko određivanje graničnog viskozitetnog broja za polimer OCP u baznom ulju SN 150 na 40°C  
Figure 5. Graphical determination limiting viscosity number for polymer OCP in base oil SN 150 at 40°C



Slika 6. Grafičko određivanje graničnog viskozitetnog broja za polimer OCP u baznom ulju SN 150 na 40°C  
Figure 6. Graphical determination limiting viscosity number for polymer OCP in base oil SN 150 at 40°C

U slučaju hidrokrekanog baznog ulja, primjenom pomenutih jednačina, dobija se vrijednost unutrašnje viskoznosti oko 76,57 g/g (slika 5.), koja potvrđuje njihovo veoma dobro slaganje. Slabije slaganje ove jednačine su pokazale u slučaju mineralnog baznog ulja, gdje je dobijena vrijednost unutrašnje viskoznosti oko 108,15 g/g, kao posljedica eksperimentalnih grešaka, obzirom da se radi o malim koncentracijama polimera.

Tabela 2. Vrijednosti  $[\eta]$  rastvora polimera u baznom ulju (40°C i 100°C)

 Table 2. Value  $[\eta]$  solution of the polymer in base oil (40°C i 100°C)

Rastvor polimera u baznom ulju	OCP u PAO 6	OCP u HC 6	OCP u SN 150
$[\eta]$ (g/g) na 40°C	70,00	76,57	108,15
$[\eta]$ (g/g) na 100°C	62,85	66,35	94,8

Iz tabele 2. se jasno vidi da su vrijednosti graničnog viskozitetnog broja rastvora baznih ulja veće na 40°C nego one određene na 100°C. Porastom temperature dolazi do slabljenja veza u rastvoru polimera, što omogućava povećanje međudjelovanja unutar molekule kao i između samih molekula, koje rezultuje izvijanjem polimernih molekula, i manjom hidrodinamičkom zapreminom, sa posljedicom smanjenja viskoznosti.

## ZAKLJUČAK

Sadržaj aromatskih ugljovodonika u baznim uljima jako utiče na rastvorljivost ispitivanog polimera. Najbolju rastvorljivost polimer je pokazao u mineralnom baznom ulju SN 150, zbog toga što je sadržaj aromata u ovom baznom ulju najveći. S obzirom na to, ovaj rastvor je i pokazao najveći porast indeksa viskoznosti i to za 46,6%. Najmanji uticaj na porast indeksa viskoznosti polimer je pokazao u baznom ulju polialfaolefina zbog slabije izražene rastvorljivosti, usljed manjeg sadržaja aromata nego kod ostalih ispitivanih ulja. Uprkos tome, najveća vrijednost indeksa viskoznosti pri koncentraciji polimera od 1,2% je postignuta u rastvoru polialfaolefina i iznosi 169, ali to je zbog visoke vrijednosti indeksa viskoznosti samog baznog ulja PAO 6. Određivanjem graničnog viskozitetnog broja pripremljenih rastvora, primjenom jednačina Huggins-a i Kraemer-a, a na osnovu slaganja ovih jednačina s eksperimentalno dobijenim rezultatima, došlo se do zaključka, da bolji odziv daje Huggins-ova jednačina.

## LITERATURA

1. Nehal Ahmed, S., Amal Nassar, M. (2011). Lubricating Oil Additives, Tribology - Lubricants and Lubrication, Dr. Chang-Hung Kuo (Ed.), ISBN: 978-953-307-371-2, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/tribology-lubricants-and-lubrication/lubricating-oil-additives>
2. Covitch, M.J., Trickett, K.J.. How polymers behave as viscosity index improvers in lubricating oils. Advances in Chemical Engineering and Science, 2015, 5, 134-151.
3. Perić, S.. Praćenje radnih svojstava maziva u primeni. Vojnotehnički Glasnik, 60(4) (2012), 59-81.
4. Čaleta Prolić, Lepušić, A.. Utjecaj pjenjenja na svojstva protiv trošenja mazivih ulja. Goriva i Maziva, 51(1) (2012), 29-46.
5. Mihaljuš-Sklepić, V., Podobnik, M., Bambić, J.. Ponašanje poboljšivača indeksa viskoznosti motornih ulja pri produženom testu smične stabilnosti. Goriva i maziva, 47(2) (2008), 107-128.
6. Đaković, Lj.. Koloidna hemija, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Beograd (1984) str. 271.
7. Pamies, R., Determination intrinsic viscosities of macromolecules and nanoparticles. Comparison of single-point and dilution procedures

8. Čaleta Prolić, T., Felja, M., Petek Grahovac, R., Lepušić, A.. Utjecaj modifikatora viskoznosti na formuliranje univerzalnog zupčaničkog traktorskog ulja (UTTO) SAE gradacije viskoznosti 10W-30. Goriva i Maziva, 54(3) (2015), 242-270.
9. Maziva i podmazivanje. JUGOMA, Zagreb, 1986.
10. Milosavljević, M., Kovač, O., Mišić, I., Dugić P.. Utjecaj vrste poboljšivača indeksa viskoznosti na smičnu stabilnost motornih mazivih ulja. Goriva i Maziva, 54(3) (2015), 271-284.
11. Dugić, P.. Interakcioni fenomeni između visokomolekularnih komponenata motornih ulja. Doktorska disertacija, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2005.

## DETERMINATION VISCOSITY COEFFICIENTS OF SOLUTION POLIMERS IN BASE OILS

\*Aleksandra Šinik<sup>1</sup>, Tatjana Botić<sup>1</sup>, Jovan Todorović<sup>2</sup>, Slavica Kozarac<sup>1</sup>, Pero Dugić<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of Banja Luka, Faculty of Tehnology, Banja Luka, aleksandra.sinik@unibl.rs

<sup>2</sup> Tehnosint, Banja Luka, office@tehnosint.com

The basic viscosity-temperature properties of motor and some industrial oils are archiving by applying appropriate base oils and additives to improve the viscosity index. The paper examines the behavior of viscosity improver like a olefin copolymer in solutions mineral , hydrocracking and PAO (polyalphaolefine) type of base oil. By standard method ASTM D 445, it determined kinematic viscosity solution of base oils. Using these results, it calculated values of a relative, specific and reduce viscosity. Dependence of the relative and the reduced viscosity and polymer concentration in a given base oil determined, at temperatures of 40° C and 100°C. According by graphical representation of this dependence expressed by the equation Huggins and Kraemer was determined value of limiting viscosity number. The lowest value of the limiting viscosity number showed the solution polymer in PAO base oil.

Key words: improver index viscosity, equation Huggins and Kraemer, limiting viscosity number

## **PRIMJENA HEMIJSKI AKTIVIRANOG DOMAĆEG BENTONITA ZA BIJELJENJE JESTIVIH BILJNIH ULJA**

**Naučni rad**

\*Zoran Petrović<sup>1</sup>, Raja Maksimović<sup>1</sup>, Sabina Begić<sup>2</sup>, Nikola Knezić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet Zvornik Univerziteta u Istočnom Sarajevu, ozrenzorp@gmail.com, rajamaksimovic92@gmail.com

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet Univerziteta u Tuzli, sabinabegic@gmail.com

<sup>3</sup>dd "Bimal" Brčko, nikola.knezic@bimaldd.com

Biljna ulja nakon procesa neutralizacije mogu da sadrže različite nečistoće i pigmente (hlorofil, karotinoidi), zbog kojih dobijaju različita obojenja, a kvalitet istih je pogoršan. Ta obojenja i nečistoće iz biljnih ulja se uklanjanju bijeljenjem istih različitim tipovima zemlje za bijeljenje i aktivnih glina. Ova operacija zasnovana je na njihovim dobrim adsorpcionim karakteristikama, a cilj iste je smanjenje količine sapuna, sprečavanje povećanja sadržaja slobodnih masnih kiselina, te povećanja stabilnosti i boje ulja.

U ovom radu je izvršeno bijeljenje suncokretovog ulja hemijski aktiviranim domaćim bentonitom i komercijalnom zemljom za bijeljenje prema parametrima koji se koriste u industrijskom procesu proizvodnje istog. U cilju ispitivanja efekata aktivacije domaćeg bentonita, aktiviranom bentonitu je određen hemijski sastav, te teksturalne i morfološke karakteristike. Rezultati ispitivanja su pokazali da se modifikacijom domaćeg bentonita može dobiti aktivirani bentonit veoma dobrih adsorpcionih karakteristika. Efekti bijeljenja suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom i zemljom za bijeljenje utvrđeni su analizama karakteristika istog (peroksidni broj, neosapunjive materije, boja i sadržaj fosfora). Dobijeni rezultati su pokazali da su efekti bijeljenja suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom slični efektima bijeljenja istog uvoznom zemljom za bijeljenje. U cilju eventualne primjene domaćeg bentonita u procesu bijeljenja ispitivanja treba nastaviti i u poluindustrijskim uslovima, kao i sa drugim vrstama jestivih ulja.

Ključne riječi: domaći bentonit, hemijska aktivacija, bijeljenje, suncokretovo ulje

### **UVOD**

Jestiva biljna ulja dobijaju se iz sjemena, plodova ili klica raznih uljarica (soje, suncokreta, pamuka, repice, kukuruza itd.), a tehnologija proizvodnje obuhvata sljedeće faze:

priprema i skladištenje sirovina

priprema biljne sirovine za proces proizvodnje ulja

proizvodnja ulja presovanjem ili ekstrakcijom

rafinacija.

Nakon adekvatne pripreme sirovina vrši se proizvodnja sirovog ulja postupkom presovanja ili postupkom ekstrakcije. Dobijeno sirovo ulje sadrži različite komponente: vodu, bjelančevine, sluzaste i smolaste materije, pigmente i proizvode razlaganja triglicerida (slobodne masne kiseline, glicerin, aldehidi i dr.), tragove metala, ostatke pesticida, te ga je potrebno rafinisati [1]. Rafinacija obuhvata niz operacija: degumiranje, neutralizaciju, dekolorizaciju, deodorizaciju, frakcionisanje i uklanjanje acilglicerola i voskova.

Čišćenje ulja rafinacijom vrši se:

mehaničkim putem (uklanjanje svih mehaničkih nečistoća taloženjem, filtracijom ili centrifugiranjem i adsorpcijom.

hemijskim putem (niz operacija kojima se uklanjaju sve nepoželjne primjese).

Nakon procesa neutralizacije, dobijeno neutralizovano ulje može da sadrži različite nečistoće i pigmente, koje ulju daju obojenja i pogoršavaju njegov kvalitet. Ta obojenja potiču od pigmenata iz sirovina (hlorofil, karotenoidi, gosipol), obojenih pigmenata nastalih oksidacijom, kao i različitih nečistoća (nepravilno vođenje tehnološkog procesa). Operacija bijeljenja ili dekolorizacije neutralizovanog ulja bazirana je na adsorpcionim procesima koji se izvode različitim zemljama za bijeljenje ili aktivnim glinama, pri čemu dolazi do uklanjanja sapuna, smanjenja sadržaja slobodnih masnih kiselina u ulju, te povećanja stabilnosti i boje ulja (uklanjanje pigmenata i različitih nečistoća). Efikasnost procesa bijeljenja jestivih ulja zavisi od parametara istog (temperature, vremena kontakta, tipa i udjela adsorbenta, te tipa jestivog ulja) [2,3,4,5,6,7,8,9]. Određivanjem pojedinih karakteristika bijeljenih i nebijeljenih ulja (peroksidni broj, sadržaj sapuna, sadržaj fosfora, boja, te tip i količine masnih kiselina) mogu se utvrditi efekti procesa bijeljenja. Postoji širok spektar prirodnih adsorbenata, kao npr. alumosilikatne gline (bentoniti, boksiti, kaoliniti, sepioliti, zeoliti, haloizit, vermikulit, mordenit i dr.). U sintetičke adsorbente se ubrajaju: zemlje za bijeljenje, aktivne gline, aktivirani aluminijum oksid, aktivirani boksit, magnezijum oksid, aktivni ugalj, smole, zeoliti i dr. Iako prirodne alumosilikatne gline imaju relativno dobre adsorpcione karakteristike, da bi se mogli primjenjivati u različitim adsorpcionim procesima potrebno ih je modifikovati, nekim od slijedećih postupaka: mehaničkim, termičkim, hemijskim i postupkom pilarenja.

U industrijskim procesima proizvodnje mineralnih i jestivih ulja koriste se komercijalne aktivne gline dobijene hemijskom aktivacijom različitih alumosilikatnih glina, (Amcol, Tonsil, Rafinol, Pure Flo Supreme Pro Active, Perfom 4000), te komercijalne zemlje za bijeljenje (Pure Flo B80). Karakteristike ovih aktivnih glina bitnih za adsorpcione procese, pa i procese bijeljenja zavise od parametara aktivacije (tipa i koncentracije kiseline, vremena i temperature aktivacije, karakteristika prirodne gline, te odnosa adsorbent: kiselina).

Cilj ovog rada je bio ispitane mogućnost primjene domaćeg bentonita, nakon aktivacije sumpornom kiselinom, za aktiviranje domaćeg bentonita, za bijeljenje suncokretovog ulja domaće proizvodnje. Efekti aktivacije bentonita i efekti procesa bijeljenja utvrđeni su primjenom niza standardizovanih metoda ispitivanja, kojim je izvršena karakterizacija aktiviranog bentonita i suncokretovog ulja nakon bijeljenja [10,11].

## MATERIJALI I METODE RADA

Eksperimentalni dio ovog rada izveden je u laboratorijama Tehnološkog fakulteta Zvornik i Novi Sad, Centra za skenirajuću mikroskopiju Univerziteta u Novom Sadu, te u firmama dd“Bimal“ Brčko i „Alumini“ Zvornik.

## KORIŠTENI MATERIJALI

Za izvođenje eksperimentalnog dijela ovog rada korišteni su slijedeći materijali:

Domaći bentonit sa lokaliteta „Gerzovo“ (rudno područje Mrkonjić Grad- Šipovo), čije su karakteristike određene primjenom niza metoda ispitivanja i prezentovane u ranijim istraživanjima, a ovdje su navedeni samo neki rezultati. Ispitivani prirodni bentonit sadrži sljedeće faze: kvarc, montmorilonit, smješu ilit-montmorilonit i kalcijum silikat. Hemijski sastav ispitivanog uzorka prirodnog bentonita je (% m/m):  $\text{SiO}_2$  – 52,88;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 23,72;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 6,80;  $\text{CaO}$  – 1,83;  $\text{TiO}_2$  – 0,83 i  $\text{Na}_2\text{O}$  -0,02. Teksturalne karakteristike prirodnog bentonita su: specifična površina,  $S_{\text{pBET}}$  - 87,87  $\text{m}^2/\text{g}$ , prosječna veličina čestica,  $d_{50}$  - 3,69  $\mu\text{m}$ , prosječan prečnik pora,  $d_p$  - 3,621 nm i adsorpcioni kapacitet azota 60  $\text{cm}^3/\text{g}$  [12,13,14].

20 % m/m rastvor sumporne kiseline.

Komercijalna zemlja za bijeljenje (KZ), čiji je hemijski sastav (% m/m):  $\text{SiO}_2$ - 67,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 12,0;

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 4,5;  $\text{MgO}$ – 6,5;  $\text{C}$ -5,0;  $\text{CaO}$  – 2,0;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,5;  $\text{Na}_2\text{O}$  -0,10;  $\text{S}$ -0,65 i tragovi elemenata 0,75 [15].

Polazno neutralizovano suncokretovo ulje (NSU) proizvedeno u Fabrici jestivih ulja „Bimal“ a.d. Brčko je linolnog tipa čije su karakteristike: boja 1,5 R, peroksidni broj 2,88 mmol/kg, sadržaj slobodnih masnih kiselina (FFA) 0,087 %, sapuna 14,86 mg/kg i fosfora 200 mg/kg.

## METODE RADA I KARAKTERIZACIJE

Za izvođenje eksperimentalnog dijela ovog rada korištene su slijedeće metode:

Aktivacija prirodnog bentonita sumpornom kiselinom.

Bijeljenje suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom i komercijalnom zemljom za bijeljenje.

Karakterizacija kiselinom aktiviranog bentonita.

Karakterizacija suncokretovog ulja nakon bijeljenja aktiviranim bentonitom i zemljom za bijeljenje.

## AKTIVACIJA PRIRODNOG BENTONITA SUMPORNOM KISELINOM

Aktivacija prirodnog bentonita razblaženom sumpornom kiselinom izvedena je u laboratorijskoj aparaturi na Tehnološkom fakultetu Zvornik pri sljedećim parametrima [12]:

koncentracija sumporne kiseline: 20% m/m

odnos bentonit:kiselina = 1:5,

temperatura aktivacije: 95°C,

vrijeme kontakta uz intenzivno miješanje: 3 časa.

Uzorak prirodnog bentonita je prije aktivacije kiselinom žaren tri časa na temperaturi od 450°C. Na analitičkoj vagi izmjereno je 200 g termički pripremljenog prirodnog bentonita, te dodano u čašu sa 1000 g rastvora 20 %-ne sumporne kiseline i intenzivno miješano tri časa na temperaturi 95±1°C. Nakon završene aktivacije izvršena je filtracija na Büchner-ovom lijevku, ispiranje aktiviranog bentonita vodom i 2 %-nim rastvorom  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (u cilju uklanjanja viška sulfatnih jona), a zatim neutralizacija do pH vrijednosti od 4-5. Poslije filtracije i ispiranja aktivirani adsorbent je sušen 2 h na temperaturi od 110°C, a nakon toga samljeven u mlinu i prosijan kroz sita veličine otvora od 160  $\mu\text{m}$  i 100  $\mu\text{m}$ .

## BIJELJENJE SUNCOKRETOVOG ULJA

Bijeljenje neutralizovanog suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom (AB) i komercijalnom zemljom za bijeljenje (KZ) izvedeno je u laboratoriji Tehnološkog fakulteta Zvornik prema parametrima, koji se koriste u industrijskim postrojenjima domaćeg proizvođača:

udio adsorbenata (% m/m): 0,2 %; 1 %; 2 %; 3 %

temperatura: 95 °C

vrijeme kontakta: 30 minuta.

U erlenmajer se sipa određena količina uzorka suncokretovog ulja i doda prethodno odvagana masa adsorbenta. Potrebna količina adsorbenta se izračuna na osnovu zadane količine suncokretovog ulja i adsorbenta. Erlenmajer sa uzorkom neutralizovanog suncokretovog ulja se stavlja u vodeno kupatilo s termostatom uz intenzivno miješanje 30 minuta na temperaturi od 95°C. Nakon završetka procesa bijeljenja vrši se filtriranje uzorka bijeljenog suncokretovog ulja na aparaturi za vakuum filtraciju. Na ovaj način pripremljeno je 8 uzoraka bijeljenog suncokretovog ulja.

## KARAKTERIZACIJA AKTIVIRANOG BENTONITA

Za bijeljenje ispitivanog suncokretovog ulja korišteni su aktivirani bentonit i komercijalna zemlja za bijeljenje, koja se primjenjuje u domaćoj fabrici za proizvodnju ulja. Za karakterizaciju aktiviranog bentonita korištene su različite metode, a u ovom radu je prezentovan dio rezultata ispitivanja: analitičkih metoda za određivanje hemijskog sastava (gravimetrija, volumetrija, potenciometrija, atomska adsorpciona spektrofotometrija), metode niskotemperaturne adsorpcije azota (BET) za određivanje teksturalnih karakteristika, te metode skenirajuće elektroskopije (SEM) za određivanje morfoloških karakteristika.

Specifična površina kiselinom aktiviranog bentonita (AB) određena je u laboratoriji za fizičku hemiju i katalizu na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. Mjerenje je izvedeno na instrumentu Micromeritics ASAP-2010, a zasniva se na statičkoj monomolekularnoj adsorpciji azota  $N_2$  na temperaturi njegovog tečnog agregatnog stanja ( $-196^\circ C$ ) u struji helijuma kao nosećeg gasa.

Morfološke karakteristike aktiviranog bentonita određene su snimanjem uzorka aktiviranog bentonita na skenirajućem elektronskom mikroskopu SEM JEOL JSM-6460LV u Univerzitetskom centru za skenirajuću mikroskopiju u Novom Sadu.

## KARAKTERIZACIJA BIJELJENOG SUNCOKRETOVOG ULJA

Za karakterizaciju bijeljenog i nebijeljenog suncokretovog ulja korištene su različite standardizovane metode ispitivanja:

Određivanje sadržaja sapuna metodom BAS EN ISO 18609.

Određivanje sadržaja fosfora kolorimetrijskom metodom (interna metoda).

Određivanje peroksidnog broja metodom BAS EN ISO 3960.

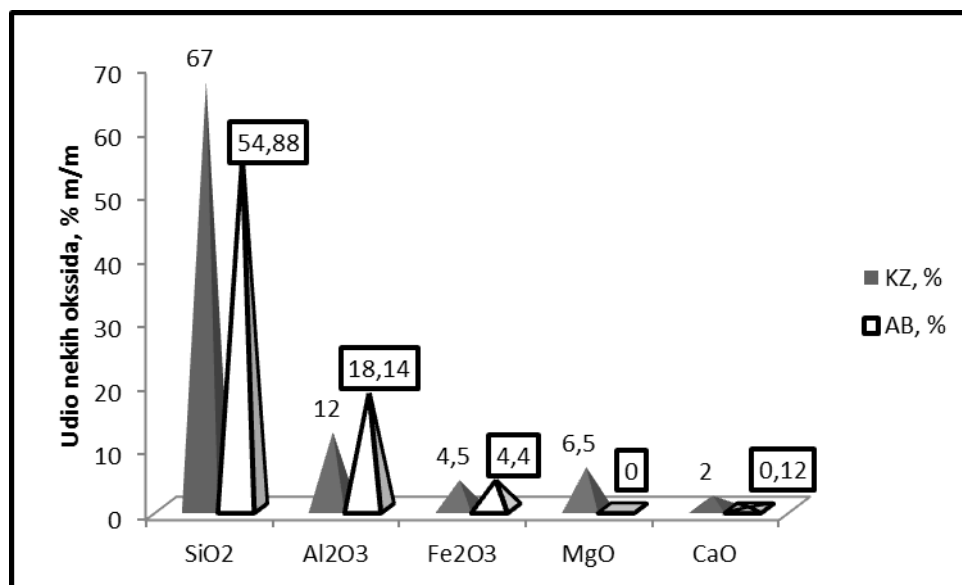
Određivanje boje aparatom Lovibond PFX 995 (Skala RYBN).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Aktivacijom prirodnog bentonita 20 %-nim rastvorom sumporne kiseline dobijen je aktivirani bentonit izmijenjenog hemijskog sastava. Smanjen je udio oksida ( $Al_2O_3$ ,  $Fe_2O_3$  i  $CaO$ ), a povećan udio  $SiO_2$ , što je pretpostavka da će i adsorpcione karakteristike aktiviranog bentonita biti znatno bolje od adsorpcionih karakteristika prirodnog bentonita.

Na slici 1. prikazan je dijagram iz kojeg se vidi udio pojedinih oksida u komercijalnoj zemlji za bijeljenje (KZ) i aktiviranom bentonitu (AB).

Rezultati dobijeni određivanjem hemijskog sastava aktiviranog bentonita i komercijalne zemlje za bijeljenje prikazani dijagramom na slici 1. pokazuju da je sadržaj oksida Si u komercijalnoj zemlji veći nego u aktiviranom bentonitu, a istovremeno sadržaj oksida Al je manji. Ovo potvrđuje i odnos oksida Si prema Al i Fe, tako da je odnos  $SiO_2/Al_2O_3$  i  $SiO_2/Fe_2O_3$  u komercijalnoj zemlji za bijeljenje (5,58 i 14,89) veći nego u aktiviranom bentonitu (3,03 i 12,47). Za razliku od aktiviranog bentonita, u komercijalnoj zemlji za bijeljenje prisutan je ugljenik (iz aktivnog uglja) u iznosu od 5 % m/m, kao i MgO (6,5% m/m), te neznatan udio S (0,65 % m/m). Znači, sa aspekta hemijskog sastava sredstava za bijeljenje može se zaključiti da komercijalna zemlja za bijeljenje ima nešto bolje adsorpcione karakteristike od aktiviranog bentonita.

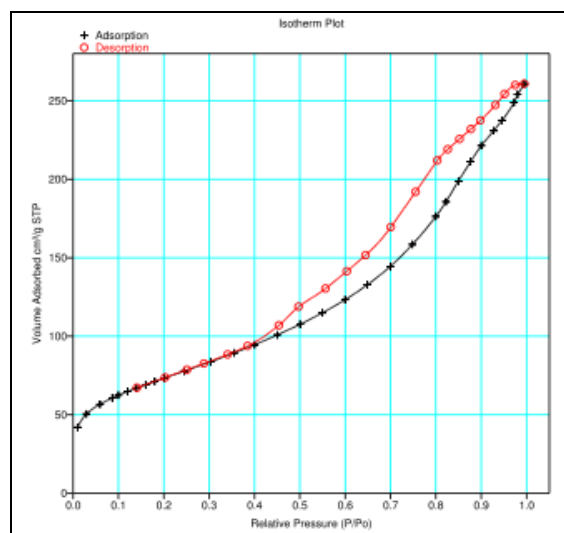


Slika 1. Udio nekih oksida u komercijalnoj zemlji za bijeljenje i aktiviranom bentonitu

Figure 1. Mass fraction of some oxides in commercial bleaching earth and activated bentonite

Veliki značaj za primjenu čvrstih materijala kao adsorbenata ili sredstava za bijeljenje imaju njihove teksturalne karakteristike: specifična površina, zapremina pora, raspodjela veličine pora, srednji dijametar pora, ukupna poroznost i dr.

Na slici 2. dat je izgled adsorpcione izoterme aktiviranog bentonita iz kojeg se može zaključiti da je ova izoterma Tipa II b (saglasno IUPAC klasifikaciji), koju daju čvrste porozne supstance sa velikom specifičnom površinom  $SP_{BET}$ . Izgled histerezisne petlje (tip H3) pokazuje da čestice aktiviranog bentonita predstavljaju agregate pločastih čestica ili da sadrže pore u obliku pukotina.



Slika 2. Adsorpciona izoterma aktiviranog bentonita

Figure 2. Adsorption isotherm of activated bentonite

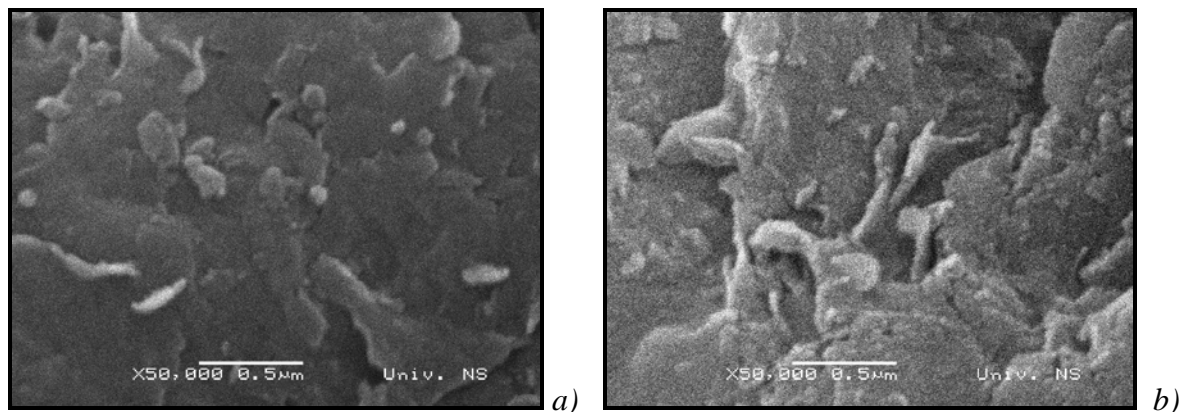
Specifična površina aktiviranog bentonita u odnosu na domaći bentonit je povećana 3 puta i iznosi  $264,19 \text{ m}^2/\text{g}$ . Takođe, aktivacijom prirodnog bentonita došlo je do promjena i drugih teksturalnih karakteristika, koje imaju uticaj na adsorpcionu moć istog: aktivacija bentonita je dovela do smanjenja zapremine i površine mikropora za 0,58 %, odnosno 22,22 %, te povećanje prosječnog prečnika pora i adsorpcionog kapaciteta 1,61 puta, odnosno 4,33 puta [12,13,14]. Vrijednost konstanta  $K_{LANG}$  u Lengmirovoj jednačini (prirodni bentonit 0,022418, a aktivirani bentonit



0,032793) odražava intezitet adsorbat-adsorbens interakcija i ukoliko je njena vrijednost veća onda je i interakcija snažnija [12].

Izgled dobijenih t-dijagrama za oba uzorka bentonita su očekivani. Naime, ima se neznatno odstupanje „gore-dole“ u odnosu na pravu liniju, a što je karakteristično za čvrste porozne supstance koje imaju „miješane pore“, tj. mikro i mezopore [12].

Na slici 3. prikazani su SEM snimci uzoraka prirodnog i aktiviranog bentonita sa uvećanjem od 50.000 puta.



Slika 3. SEM snimci uzoraka prirodnog i aktiviranog bentonita (uvećanje 50.000 puta)  
Figure 3. SEM images of nature and activated bentonite samples (50.000 times magnification)

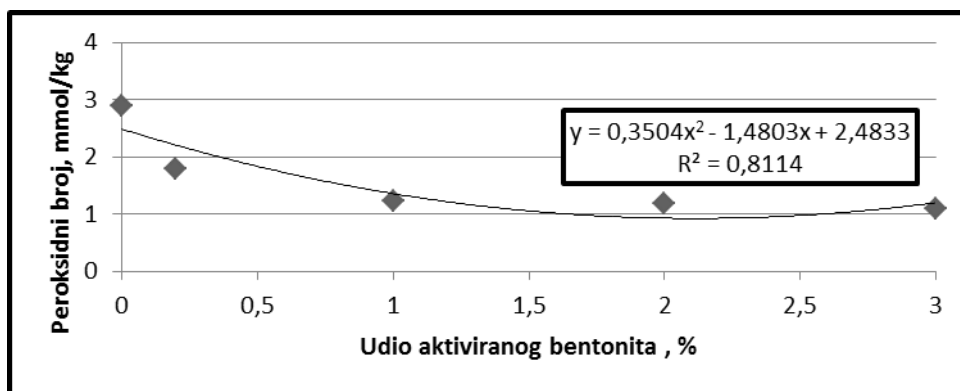
Aktivacija prirodnog bentonita sumpornom kiselinom dovela je do stvaranja ne samo većih aglomerata, nego i manjih čestica, ali sa mnogo većim broja pora manjih dimenzija i manjih dijametara. Analizom rezultata ispitivanja prirodnog bentonita prije i poslije aktivacije sumpornom kiselinom, te primjene u laboratorijskim uslovima u obradi različitih mineralnih ulja može se zaključiti da nastali adsorbent ima veoma dobre adsorpcione karakteristike, koje su mu preporuka i za eventualnu primjenu u procesima bijeljenja jestivih ulja u laboratorijskim uslovima.

Nakon bijeljenja suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom i komercijalnom zemljom za bijeljenje došlo je do uklanjanja nepoželjnih jedinjenja, promjene boje, smanjenja peroksidnog broja, potpunog uklanjanja sapuna, te smanjenja sadržaja fosfora. Stepjen tih promjena zavisi od tipa i količine sredstava za bijeljenje.

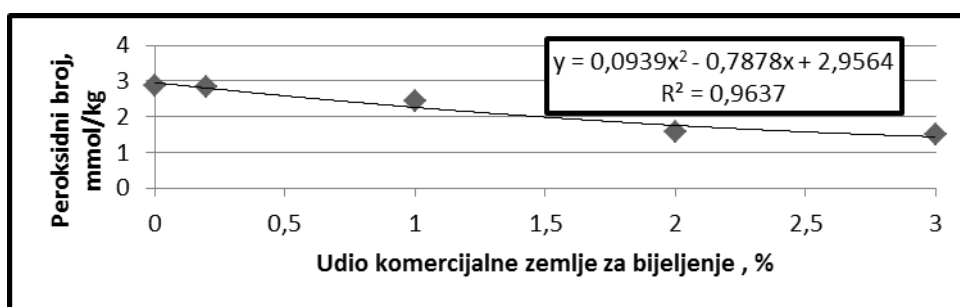
U tabeli 1. i na slikama 4 i 5 prikazan je uticaj aktiviranog bentonita i komercijalne zemlje za bijeljenje na peroksidni broj i sadržaj sapuna u suncokretovom ulju nakon bijeljenja.

Tabela 1. Peroksidni broj i sadržaj sapuna u jestivom ulju prije i poslije bijeljenja  
Table 1. Peroxide value and soaps content in edible oil before and after bleaching

Uzorak/ Sample	Peroksidni broj, mmolkg <sup>-1</sup> /Peroxide value, mmolkg <sup>-1</sup>	Sapuni, mgkg <sup>-1</sup> / Soaps, mgkg <sup>-1</sup>	Uzorak/ Sample	Peroksidni broj, mmolkg <sup>-1</sup> /Peroxide value, mmolkg <sup>-1</sup>	Sapuni, mgkg <sup>-1</sup> / Soaps, mgkg <sup>-1</sup>
NSU	2,8800	14,86	NSU	2,8800	14,86
BSU <sub>KZ0,2</sub>	2,8297	0,00	BSU <sub>AB0,2</sub>	1,7814	0,00
BSU <sub>KZ1,0</sub>	2,4237	0,00	BSU <sub>AB1,0</sub>	1,2211	0,00
BSU <sub>KZ2,0</sub>	1,5876	0,00	BSU <sub>AB2,0</sub>	1,1741	0,00
BSU <sub>KZ3,0</sub>	1,4948	0,00	BSU <sub>AB3,0</sub>	1,1016	0,00



Slika 4. Uticaj aktiviranog bentonita na vrijednost peroksidnog broja suncokretovog ulja  
Figure 4. The effect of activated bentonite on peroxide value of sunflower oil



Slika 5. Uticaj komercijalne zemlje za bijeljenje na vrijednost peroksidnog broja suncokretovog ulja  
Figure 5. The effect of bleaching earth on peroxide value of sunflower oil

Aktivirani bentonit pokazuje znatno veće efekte sa aspekta smanjenja peroksidnog broja od komercijalne zemlje za bijeljenje, jer pri korišćenju 0,2 % m/m dolazi do smanjenja peroksidnog broja za 38,15 %; a kod komercijalne zemlje za bijeljenje samo 1,75 %. Međutim, stepen korelacije komercijalne zemlje za bijeljenje ( $R^2=0,9637$ ) veći je od stepena korelacije aktiviranog bentonita ( $R^2=0,8114$ ). Dobijene vrijednosti peroksidnog broja su znatno niže od vrijednosti, koje su propisane Pravilnikom o jestivim biljnim uljima, jestivim biljnim mastima i majonezama za BiH (za jestiva rafinisana biljna ulja vrijednost peroksidnog broja je max. 7 mmol/kg) [16].

Treba istaći da nakon bijeljenja suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom i komercijalnom zemljom za bijeljenje dolazi do potpunog uklanjanja sapuna, znači da se aktivirani bentonit može koristiti kao sredstvo za bijeljenje suncokretovog ulja sa aspekta uklanjanja sapuna iz istog. U tabeli 2. dati su rezultati određivanja sadržaja fosfora, te boje suncokretovog ulja nakon bijeljenja aktiviranim bentonitom i zemljom za bijeljenje.

Tabela 2. Sadržaj fosfora i boja suncokretovog ulja prije i poslije bijeljenja  
Table 2. Phosphorus content and color of sunflower oil before and after bleaching

Uzorak/ Sample	Sadržaj fosfora, mgkg <sup>-1</sup> /Phosphorus content, mgkg <sup>-1</sup>	Boja, R/ Color, R	Uzorak/ Sample	Sadržaj fosfora, mgkg <sup>-1</sup> / Phosphorus content, mgkg <sup>-1</sup>	Boja, R/ Color, R
NSU	200,00	1,5R	NSU	200,00	1,5 R
BSU <sub>KZ0,2</sub>	0,89	1,4R	BSU <sub>AB0,2</sub>	0,90	1,6R
BSU <sub>KZ1,0</sub>	0,71	1,4R	BSU <sub>AB1,0</sub>	0,77	1,4R
BSU <sub>KZ2,0</sub>	1,77	1,0R	BSU <sub>AB2,0</sub>	0,66	1,0R
BSU <sub>KZ3,0</sub>	0,36	0,9R	BSU <sub>AB3,0</sub>	1,52	1,0R

Bijeljenjem suncokretovog ulja sa oba adsorbenta došlo je promjene boje uslijed uklanjanja pigmenta i drugih nepoželjnih jedinjenja i nečistoća. Analiza rezultata pokazuje da komercijalna

zemlja za bijeljenje ima bolji efekat od aktiviranog bentonita u popravljanju boje sa udjelom od 0,2 % m/m, dok sa primjenom većih količina taj efekat je isti. Može se pretpostaviti da udio aktivnog uglja u komercijalnoj zemlji za bijeljenje doprinosi njenoj efikasnosti u uklanjanju nepoželjnih jedinjenja, a time i u popravljanju boje suncokretovog ulja. Bijeljenjem suncokretovog ulja sa 0,2 % m/m aktiviranim bentonitom i komercijalnom zemljom za bijeljenje ostvareni su slični efekti (smanjenje sadržaja fosfora oko 250 odnosno 222 puta).

Sa aspekta ispitivanih karakteristika suncokretovog ulja prije i poslije bijeljenja može se zaključiti da aktivirani bentonit ostvaruje slične efekte komercijalnoj zemlji za bijeljenje, te ispitivanja treba nastaviti sa drugim parametrima aktivacije bentonita, kao i drugim tipovima biljnih ulja.

## ZAKLJUČCI

Komercijalne aktivne gline na bazi alumosilikata, zbog pogodnog faznog i hemijskog sastava, fizičko-hemijskih, teksturalnih i morfoloških karakteristika imaju širok spektar primjene u različitim granama industrije, a posebno u proizvodnji mineralnih i jestivih biljnih ulja.

Republika Srpska raspolaže sa relativno velikim zalihama kvalitetnog bentonita, koji se može modifikovati i kao adsorbent koristiti u adsorpcionim procesima, kao zamjena za komercijalne zemlje za bijeljenje i komercijalne aktivne gline.

Aktivacijom domaćeg bentonita sumpornom kiselinom može se dobiti aktivirani bentonit znatno boljih adsorpcionih karakteristika (specifične površine, adsorpcionog kapaciteta, veličine čestica, poroznosti i dr.), koji se može koristiti u različitim adsorpcionim procesima, pa i u procesima bijeljenja.

Karakteristike kiselinom aktiviranog bentonita zavise od parametara aktivacije (tip i koncentracija kiseline, dužine vremena aktivacije, temperatura aktivacije, odnosa bentonit: kiselina), te karakteristika prirodnog bentonita.

Promjena hemijskog (povećanje udjela  $\text{SiO}_2$ , smanjenje udjela  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ) i faznog sastava (uklanjanje kalcita), te uklanjanje drugih nečistoća iz prirodnog bentonita, uticala je na poboljšanje adsorpcionih karakteristika istog.

Odnos oksida  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$  kod aktiviranog bentonita (AB) - 3,03 i 12,47, a kod komercijalne zemlje za bijeljenje (KZ) 5,58 i 14,89, te prisustvo ugljenika (iz aktivnog uglja) u komercijalnoj zemlji za bijeljenje, je pretpostavka da će ista biti efikasnija u procesu bijeljenja suncokretovog jestivog ulja.

Adsorpciona izoterma aktiviranog bentonita (tip IIb) i histerezisna petlja (H3) su karakteristične za čvrste porozne supstance, koji imaju veliku specifičnu površinu i agregate pločastih čestica i pore u obliku pukotina.

Pravilan izbor parametara aktivacije sumpornom kiselinom domaćeg bentonita je omogućio dobijanje aktiviranog bentonita dobrih teksturalnih karakteristika (specifična površina - 264,196  $\text{m}^2/\text{g}$ , prosječni dijametar pora 5,8265 nm, adsorpcioni kapacitet 260  $\text{cm}^3/\text{g}$  i dr.).

Cilj procesa bijeljenja suncokretovog ulja je uklanjanje pigmenata, fosfolipida, tragova metala, hidroperoksida, preostalih sapuna i drugih nepoželjnih jedinjenja i nečistoća, kako bi se dobilo ulje sa karakteristikama, koje su u skladu sa odgovarajućim Pravilnikom o kvalitetu biljnih ulja.

Sa povećanjem koncentracije sredstva za bijeljenje dolazi do smanjenja peroksidnog broja. Stepenn smanjenja peroksidnog broja je veći kod aktiviranog bentonita nego kod komercijalne zemlje za bijeljenje.

Na osnovu dostupnih teoretskih saznanja došlo se do zaključka da poslije procesa bijeljenja ulje ne bi trebalo sa sadržati tragove alkalnih sastojaka, odnosno sapuna. Eksperimentalnim radom je utvrđeno da u uzorcima suncokretovog ulja nakon bijeljenja komercijalnom zemljom i aktiviranim bentonitom nema sapuna, tj. njihov sadržaj iznosi 0,00 mg /kg.

Bijeljenjem suncokretovog ulja sa oba adsorbenta u količini od 0,2 % m/m došlo je do smanjenja

sadržaja fosfora (aktiviranim bentonitom 222 puta, a komercijalnom zemljom za bijeljenje 250 puta.

Efekti bijeljenja suncokretovog ulja aktiviranim bentonitom su slični efektima bijeljenja komercijalnom zemljom za bijeljenje, te uglavnom ispunjavaju zahtjeve kvaliteta biljnih ulja definisanih odgovarajućim Pravilnikom [16].

Ispitivanja u laboratorijskim uslovima treba nastaviti sa drugim parametrima aktivacije bentonita, kao i drugim tipovima biljnih ulja, a nakon toga i u poluindustrijskim uslovima u cilju zamjene uvozne komercijalne zemlje za bijeljenje domaćim adsorbentom.

## THE USAGE OF CHEMICALLY ACTIVATED DOMESTIC BENTONITE FOR BLEACHING OF EDIBLE PLANT OILS

\*Zoran Petrović<sup>1</sup>, Raja Maksimović<sup>1</sup>, Sabina Begić<sup>2</sup>, Nikola Knezić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Tecnology Zvornik University of East Sarajevo, ozrenzorp@gmail.com, rajamaksimovic92@gmail.com

<sup>2</sup>Faculty of Technology University of Tuzla, sabinabegic@gmail.com

<sup>3</sup>dd "Bimal" Brčko, nikola.knezic@bimaldd.com

Vegetable oils after the neutralization process can contain various impurities and pigments (chlorophyll, carotenoids) for which get different tints, and their quality is deteriorated. These colorations and impurities from plant oils are removed by bleaching them using different types of bleaching earth and active clays. This operation is based on their good adsorption characteristics, and the goal is to reduce the amount of soap, prevent an increase in free fatty acids and increase the stability and color of the oil.

In this paper, the bleaching of sunflower oil was performed using domestic activated bentonite and commercial earth for bleaching, according to the parameters used in the industrial process of production the same. In order to study the effects of activation of the domestic bentonite, the chemical composition and textural and morphological characteristics of activated bentonite are determined. The results of examinations showed that activated bentonite with very good adsorption characteristics can be obtained by the modification of the domestic bentonite. The results showed that modification of the domestic bentonite can give activated bentonite with very good adsorption characteristics. The effects of bleaching the sunflower oil by activated bentonite and bleaching earth are determined by analyzing the characteristics of the same (peroxide value, unsaponifiable matter, color and content of phosphorus). The obtained results showed that the effects of bleaching by activated bentonite are similar to the effects of bleaching by import bleaching earth. In order to apply the domestic bentonite in the process of bleaching, tests should continue in semi-industrial conditions, as well as with other types of edible oils.

## LITERATURA

- [1] Sadadinović, J: Organska tehnologija- Knjiga II, Tehnološki fakultet Tuzla (1999), p.53
- [2] Dias, V. R. F. and De Souza Santos, P: Studies on the Acid Activacion of Brasilan Smectitic Clay. Quim Nova, **24** (3) (2001) 343-353

- [3] Foletto, E. L., Colazzo, G. C., Volzone, C., Porto, L. M., Sunflower oil bleaching by adsorption onto acid-activated bentonite, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **28** (01) (2011) 169 - 174
- [4] Topkafa, M., Ayyildiz, H. F., Arslan, N.F., Kucukkolbasi, S., Durmaz, F., Sen, S., Kara, H. Role of Different Bleaching Earths for Sunflower Oil in a Pilot Plant Bleaching System. *Pol.J.Food Nutr. Sci.* **63** (3) (2013), 147-154
- [5] Motlagh, M.M.K., Youzbashi, A.A., Rigi, Z.A. Effect of acid activation on structural and bleaching properties of a bentonite. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering* **8** (2011), 50-56
- [6] Khan, A. Bleaching of Vegetable Oil using Organic Acid Activated Fuller's Earth (Bentonite Clay). *Global Journal of Researches in Engineering (C)* **15** (2) (2015), 2249-4596
- [7] Bayari, R.O., Musleh, M.S., Tutungi, F.M., Derwish, W.G. Bleaching of Some Vegetable Oils with Acid-Activated Jordanian Bentonite and Kaolinite. *Asian J. Chem.* **20** (3) (2008), 2385-2397
- [8] Ujeneza, E., Njenga, N. H., Mbui, N.D., Kariuki, N.D. Optimization of Acid Activation Conditions for Athi River Bentonite Clay and Application on the Treated Clay in Palm Oil Bleaching. *IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC)* **7** (8) (2014), 29-38
- [9] Kiš, E.E., Ranogajec, G.J., Marinković-Nedućin, P.R., Dimić, B.E., Vulić, J.T. Soybean oil Bleaching by Al-pillared montmorillonite. *APTEFF* **33** (2002), 27-34
- [10] Petrović, Z., Dugić, P., Aleksić, V.: Fizičko-hemijska ispitivanja u procesima organske industrije, Tehnološki fakultet Zvornik, (2011), p 489
- [11] Dimić, E., Turkulov, J.: Kontrola kvaliteta u tehnologiji jestivih ulja, Tehnološki fakultet Novi Sad, (2000), p 17
- [12] Petrović, Z.: Proučavanje strukture adsorbovanih hemijskih jedinjenja iz baznih ulja na kiselinom aktiviranim prirodnim adsorbentima. Doktorska disertacija, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet Banja Luka, 2013.
- [13] Petrović, Z., Dugić, P., Aleksić, V., Begić, S., Sadadinović, J., Mičić, V., Kljajić, N.: Composition, structure and textural characteristics of domestic acid activated bentonite, *Contemporary Materials V-1* (2014) 133-139.
- [14] Petrović, Z., Dugić, P., Aleksić, V., Petković, M., Ostojić, G.: Usporedna analiza sastava i fizičko-hemijskih karakteristika modifikovanog bentonita i aktivne gline, VI Međunarodni naučni skup „Savremeni materijali 2015“, Banjaluka, 6. i 7. Septembar 2015., Knjiga radova 2016, str. 213-224.
- [15] „lična komunikacija“
- [16] Pravilnik o jestivim biljnim uljima, jestivim biljnim mastima i majonezama (Službeni glasnik BiH 21/11).

## THE APPLICATION OF THE DENSE COMPOSITE POLYMER MEMBRANES FOR CARBON DIOXIDE CAPTURE

Scientific paper

Dragutin Nedeljkovic<sup>1\*</sup>, Lana Putic<sup>1</sup>, Slavisa Putic<sup>2</sup>, Aleksandar Grujić<sup>1</sup>, Jasna Stajic-Trosic<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Belgrade, Institute of Chemistry, Technology and Metallurgy, Serbia

<sup>2</sup>University of Belgrade, Faculty of Technology and Metallurgy, Serbia

\*corresponding author, e-mail:dragutin@tmg.bg.ac.rs

**Abstract:** The main task of the work is to construct the polymeric membrane that is suitable for the waste gases treatment. Membrane that can be used for this purpose must have high permeability for the carbon dioxide and low permeability of the other gases commonly present in waste gases (hydrogen, oxygen, nitrogen and methane). The constructed membranes were of a dense type, based on a solubility/diffusivity mechanism. In this paper, feasibility of the application of poly(ethyleneoxid)-copoly(phtalamide) was tested. In order to enhance the permeability of carbon dioxide, four different zeolites were added, and in order to improve mechanical stability two different additives were tested. The zeolites that were tested were ZSM5; Mordenite and Zeolite Y. As an additive, n-tetradecyldimethylamonium bromide – n-C14TMABr. The aim of a detergent additive was to provide good wetting of a highly electrically charged zeolite particle by the hydrophobic polymer chains. The obtained permeability of carbon dioxide was 110 Barrer, and the carbon dioxide/hydrogen selectivity was 8.5.

**Keywords:** Carbon dioxide capture; Dense membrane; Composite membrane; Gas separation

### INTRODUCTION

High emission of the carbon dioxide and other waste gases in the past decades has faced mankind with the great concerns in the environmental engineering. Increased concentration of carbon dioxide in atmosphere is responsible for both greenhouse effect, and the acid rains. Carbon dioxide emission mainly comes from the combustion processes at the industrial as well as the communal scale (heating plants, power plants, different procedures in chemical industry, automobile engines)[1-4]. As demand for the energy increase every day, and the fossil fuels have no feasible alternative on the world-scale, importance of carbon dioxide removal from the waste gases has become one of the emergencies of the present-day environmental engineering[5,6].

Possible approach to carbon dioxide capture is the implementation of membrane that would separate carbon dioxide from rest of the gases. Suitable membrane should exhibit high permeability for the carbon dioxide, and the lowest possible permeability for the other gases. [7-8] Standard (porous) membranes are not suitable for this purpose as the separation should be done at the molecular level. Standard membranes use the difference in the eluent particle size, which is not applicable in this case, as the diameter of carbon-dioxide molecule is significantly larger than the hydrogen or oxygen molecule. Therefore, so-called dense, non-porous membranes based on the solution-diffusion mechanism must be employed. [9-11] Mechanism of separation for those membranes is that the effluent is adsorbed on the surface on the membrane, and then is dissolved in the matrix of the membrane, and then diffuses through the thickness of the membrane layer. [12-15]

As the first approximation, theoretical comparison of molecular properties of carbon dioxide versus other gasses (especially hydrogen) shows that carbon dioxide molecule is significantly bigger. Therefore, the hydrogen diffuses much faster as its molecule is small and non-polar and, hence, has higher diffusivity coefficient. [16-19] Therefore, the solubility of the carbon dioxide must be increased in order to obtain good selectivity for the carbon dioxide versus hydrogen. Analogous situation is in the case of nitrogen and oxygen molecules, but the difference in diffusivity is not so high as their molecules are bigger than hydrogen's, and thus, the diffusion coefficients are lower. However, the solubility of oxygen and nitrogen should be kept as low as possible. [20-22]

In order to prepare proper film for the casting of the membrane, the zeolites have to be dispersed in the same solvent as the polymer. Crucial step in this procedure is to provide good wetting of the zeolite particles by the polymer chain. This task can be extremely tedious as the inorganic zeolite particles are highly polar and hydrophile, and show very bad affinity to the highly hydrophobe polymer chains. In addition, proper film must be free of any pin holes, with the homogenous distribution of zeolite particles in the polymer matrix. To fulfill this task, different additives can be added. The aim of the additive addition to the matrix is to act as a compatibilizer between the zeolite particles and polymer matrix.

## MATERIALS AND METHODS

For the research in this paper, possibility of application of polyether-b-amide with 60% of PEG was investigated. This polymer has shown good mechanical and diffusion properties for this purpose. This polymer is available under the commercial name PEBAX 1657 from the supplier Arkema. The structure of this polymer is presented on Fig. 1.

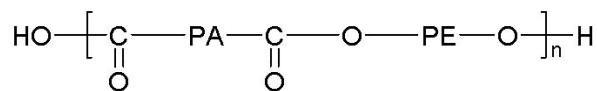


Fig. 1: Structure of the PEBAX 1657 used as a matrix

Inorganic nanopowder (zeolyte) was dispersed in the polymer matrix in order to enhance the solubility of carbon dioxide. The properties of the zeolite can be described at the macro and microlevel. At the macrolevel, the properties of the powder are determined by the specific surface of the particles. Particles used for the experiments presented in this paper have the specific surface of 500-900 m<sup>2</sup>/g. On the microlevel, properties of the zeolite are determined by the directions of the pores and the maximum sphere diameter that can diffuse along it. For this experiment, four different zeolyte types with three different pores geometries were used.

The zeolite of CFI pore type is composed solely from silicon and oxygen (Si<sub>32</sub>O<sub>64</sub>), and possesses 1-dimensional pores with 73 pm as the maximal diameter of sphere that can diffuse along it. The zeolyte of OWE type is 2-dimensional zeolyte with max. diffusion diameter of 59 pm. IWS and ITR are both 3-dimensional zeolytes with maximal diffusion diameter of 121 and 119 pm respectively. All of the mentioned structures are selected due to their relatively high diffusion diameters that should enhance the diffusion of large carbon dioxide molecule. Properties of the zeolyte powders are compiled in Table 1.

Table 1: Properties of the zeolites used in experiment

Type	Channel system	Pore size, pm	Max. diff. diam., pm
CFI	1d	75	73
OWE	2d	58	38
IWS	3d	82	67
ITR	3d	64	57

Those crystal lattices act as sieves at the molecular level. The molecular schemes of the zeolites are presented on Figures 2-5.

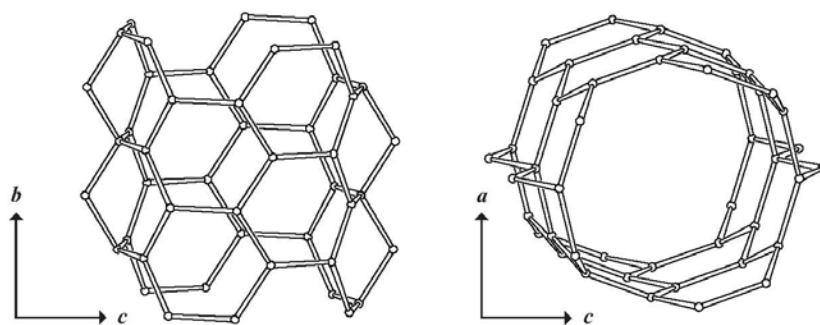


Fig 2: Structure of the CFI zeolite

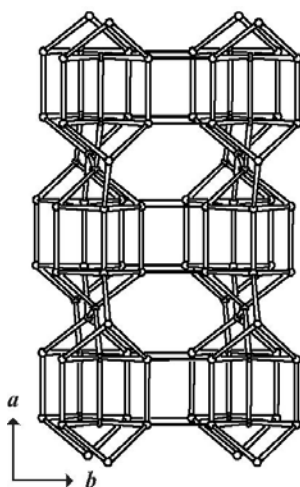


Fig 3: Structure of the OWE zeolite



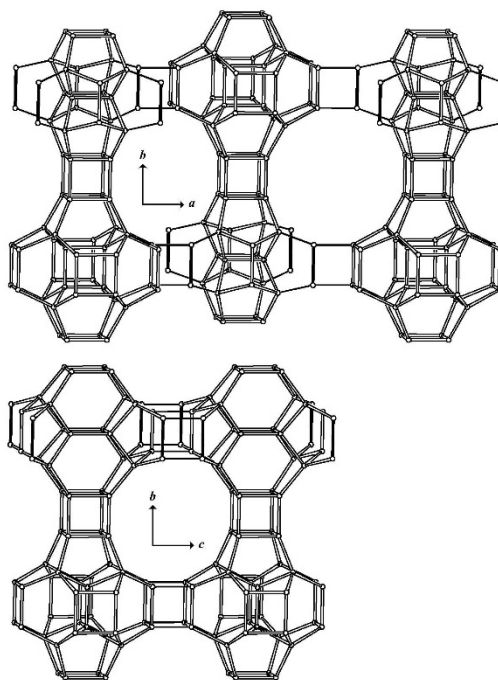


Fig 4: Structure of the IWS zeolite

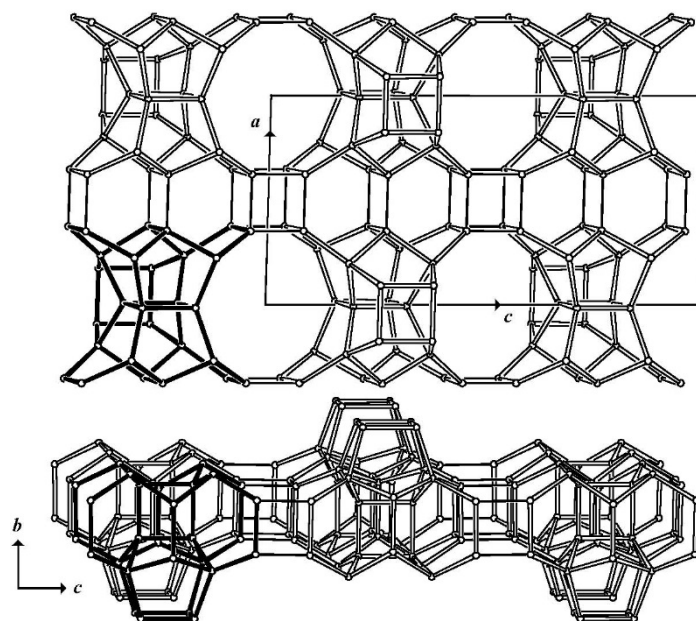


Fig 5: Structure of the ITR zeolite

The zeolite powders were supplied by the company NanoScape, and characterization was done by the supplier.

As the additive, n-tetradecane trimethyl ammonium bromide (n-C14-TMABr) was tested. The aim of this additive is to provide good contact between zeolyte nanoparticles and polymer matrix. The supposed mechanism is that the polar nitrogen – bromine bond would “attach” to the surface of the zeolite particle, and the long, normal, hydrocarbon tale would act as an “anchor” to the polymer matrix. It was supposed that the compactibility between the zeolite and polymer would be achieved by this mechanism

The procedure for the construction of the membrane was as following: The PEBAX 1657 was dissolved in the water/ethanol mixture (30/70 vol. % respectively). The dissolution was done at the 80°C under reflux for 15 minutes. The zeolite was dispersed in the small amount of the same mixture, and (eventually) additive was added. The amount of zeolyte dissolved was calculated versus amount of polymer. Ultrasound mixer was used as it provides good and homogenous dispersion. The titanium head was positioned in the solution, and the mixing was done by the application of full power for three minutes. The mixing time was relatively short because if the full power is applied for the longer time, nano particles of titanium are detached from the ultrasound head, and released in the solution causing the contamination. This dispersion was mixed with the solution of polymer and stirred overnight at the 80°C under reflux. Viscous solution that came as a result was casted on the Teflon surface with the Teflon ring used as a border. This solution was covered with non-woven textile, and left overnight for drying at the ambient pressure and the room temperature. The drying process had not to be faster, as air bubbles might be formed in the volume of the membrane, and membrane cannot be used for the gas separation. At this level it, is extremely important to obtain the polymer solution with the optimal viscosity. If the viscosity is too high, the surface tension dominates trough the casting of the membrane, and the result is the membrane with the uneven thickness, which negatively affects the overall permeation properties of the membrane. On the contrary, too low value for the viscosity causes the sedimentation of the zeolite particles, and the zeolite is concentrated on the one side of the membrane. If the latter is the case, the membrane self-rolls, and its application is negatively affected.

After the drying at the ambient pressure and temperature, membrane was placed in the apparatus for the permeability measurements, and put at the high vacuum in order to remove any residual of the solvent.

The gas permeability measurements were carried out by the time lag method. The solubility (S), diffusivity (D), permeability (P) and selectivity ( $\alpha$ ) were determined by the equations [23, 24]:

$$P = DS = \frac{V_p l (p_{p2} - p_{p1})}{ART \Delta t (p_f - (p_{p2} + p_{p1})/2)}$$

$$D = \frac{l^2}{6\theta}$$

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} = \frac{D_A S_A}{D_B S_B}$$

In those equations,  $V_p$  stands for the constant permeate volume,  $l$  for the thickness of the membrane,  $A$  for the area of the membrane,  $R$  for the universal gas constant,  $\Delta t$  for the time that permeate pressure needs to increase from value  $p_{p1}$  to value  $p_{p2}$ ,  $p_f$  for the feed pressure, and  $\theta$  for the time lag. The solution-diffusion model was used for the analysis of the gas transport properties of the membranes [25]. The selectivity of the membrane for the gas A versus gas B was defined as the ratio of their permeability. Analyzing the equations 1-3, it is obvious that both solubility and diffusivity of the gases must be taken into account in order to define properties of the suitable membrane.

The permeability measurements were done by the application of the gas at the one side of the membrane, with the high vacuum applied at the opposite side at the start of the measurement. This difference in pressure acted as a driving force for the gas diffusion. Gases were measured one at the time and in order to remove any residual gas that was solved in the membrane, high vacuum was

applied between the measurements of the different gases. The permeabilities of hydrogen, oxygen, nitrogen, methane and carbon dioxide were measured, and all the selectivities were calculated versus carbon dioxide. The permeability of helium was also measured for the determination whether membrane contain pin hole or not.

## RESULTS AND DISCUSSION

The compositions and physical appearances of the constructed membranes are compiled in Table 2. All the presented percent were mass percent versus polymer.

Table 2: The composition and optical appearances of the constructed membranes

Membrane number	Porous Filler	Filler, %	Additive	Additive %	Appearance
1	-	-	-	-	transparent
2	-	-	n-C14-TMABr	-	transparent
3	CFI	22.3	-	-	white
4	CFI	22	n-C14-TMABr	8.6	opaque
5	OWE	22.3			white spots
6	OWE	21.9	n-C14-TMABr	8.5	opaque
7	IWS	22	-	-	white
8	IWS	21.8	n-C14-TMABr	8.5	transparent
9	ITR	22	-	-	opaque
10	ITR	22.5	n-C14-TMABr	8.3	transparent

The permeabilities of the membranes that contained white spots or white were not measured. As it is stated in the introduction, white spots indicates aggregations of the zeolite particles, and thus implies non-uniform distribution of particles, and thus, bad permeation properties. Membranes that appeared white were not measured as well, as white color indicates bad contact between the surface of the zeolite and the surface of the polymer. The first two samples were made in order to check the possibility and feasibility of making the membrane of the pure polymer as well as the behavior of the additive dispersed in the pure polymer. As the gained results were successful in the matter of thickness and the appearance of the membrane, this system was used for the construction of the membranes with polymers.

Analyzing the appearance of the various membranes, it can be seen that addition of the n-C14-TMABr rapidly improves the appearance of the membrane. In the ideal case, the membrane should appear transparent, smooth, without any visible spots or zones of the different color. This appearance implies that the inorganic particles are evenly distributed through the membrane, and that contact between the polymer and inorganic particles is good. The white color of the membrane implies the bad contact between the zeolite particles and polymer chains. If the air gap is present, the light refraction occurs in the gap, and the membrane appears white. Opaque membranes might have those gaps as well. However, their opacity implies that most of the particles are in good contact with the polymers, and that "air gapping" appears only at the small fraction of the particles. In the previous experiments with the similar polymer – zeolite systems, no statistical relation between the opacity and the permeability of the membranes were observed. Presence of the white

spots implies that the particles of zeolyte agglomerated, and thus, their distribution trough the volume of the membrane is uneven. Uneven distribution of the inorganic particles negatively affects both mechanical and separation properties of the membrane. The agglomeration further implies that most of the zeolyte particles were not covered with the additive and that the adhesive forces between the zeolyte particles prevail in the system. Therefore, only opaque and transparent membranes were used for the permeability measurements.

The results of the permeability and selectivity measurements are presented in table 3

Table 3: Permeability and selectivity of the constructed membranes

Membrane number	Thickness, $\mu\text{m}$	P CO <sub>2</sub> , Barrer	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> )	$\alpha$ (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )
4	192	110	8.5	20.9	62.2
6	241	122	7.9	21.0	54.9
8	185	125	8.9	20.8	62.8
9	192	121	9.1	20.7	60.5
10	221	125	8.8	20.6	60.0

As it can be observed from the Table 3, all of the membranes with good appearance have shown good permeability and selectivity. The permeability of the carbon dioxide was in around 120 Barrer which is lower but comparable with other similar systems. Selectivity of the carbon dioxide versus hydrogen was just under 9 while the values for oxygen and nitrogen were over 20 and 60 respectively. Comparing the values for the permeability of the membrane made of the zeolyte with different pore systems it can also be observed that 3-dimensional systems (membranes 9 and 10) have shown slightly better result in comparison with 1- or 2- dimensional systems. Possible explanation might be that in 1-dimensional system (and partly in 2-dimensional) orientation of the pores plays significant role in the diffusion of the gas molecules trough the membrane. If the pore of the 1-dimensional zeolyte system is the perpendicular do the direction of the diffusion, the possible path of the diffusing molecule is longer, and therefore diffusion is slower. The control of the orientation of the pores is possible, however, that would made the membrane preparation procedure longer and more demanding. The slight decrease in the selectivity between the membranes 9 and 10 might be attributed to the presence of the additive, which enhances diffusivity of both carbon dioxide and hydrogen.

## CONCLUSION

In this paper, the possibility of the construction of the mixed matrix membrane based on the polymer matrix and surface treated inorganic powder was tested. The constructed membranes are dense, mixed-matrix membranes. The membranes were constructed with polyether-b-amide with 60% of PEG as a matrix and one of the four different zeolyte particles as the dispersed inorganic phase. As an additive, the n-tetradecane trimethyl ammonium bromide (n-C14-TMABr) was tested. By the observation of the membranes after their construction, it was concluded that the presence of the C14-TMABr significantly improves appearance of the membrane, thus improving its permeability. The membrane with the acceptable quality could not be achieved without the addition of the C14-TMABr. The obtained permeability of the carbon dioxide, and the membranes' selectivity of carbon dioxide versus hydrogen (as the main research interest of the experiments) were 120 Barrer and approximately 9, respectively. Those values are slightly lower in comparison

with other systems. The permeability of the membranes constructed with 3-dimensionals zeolyte pores are slightly higher in comparison with analogous 1- and 2-dimensional systems. By this observation, it was concluded that the orientation of the pores play significant role in the permeability of the membrane.

Based on this experiment and the results, it can be concluded that polyether-b-amide with 3-dimensional pores zeolyte and C14-TMABr as an additive are promising starting point for the further research. The main task of the future research efforts is to reduce the thickness of the membrane. In order to test membranes in the conditions that are as similar as the real exploitation, the other direction for the research would be testing of the performance of the membrane at the wet conditions and with several gases simultaneously.

### ACKNOWLEDGEMENT

The authors would like to acknowledge the financial support of the Ministry of Science of Serbia (Research projects TR 34011 and III 45019).

### REFERENCES

- [1] A.B. Rao and E.S. Rubin, A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, (2002), 4467–4475
- [2] U. Desideri and R. Corbelli, CO<sub>2</sub> capture in small size cogeneration plants: technical and economical considerations. *Energy Convers. Manage.*, **39**, (1998), 857–867
- [3] A. Meisen and S. Xiaoshan, Research and development issues in CO<sub>2</sub> capture. *Energy Convers. Manage.*, **38**, (1997), 37–42
- [4] The United Nations Framework Convention on Climate Change, Kyoto, **1997**
- [5] W.J. Koros and G.K. Fleming, Membrane-based gas separation. *J. Membr. Sci.*, **83**, (1993), 1–80
- [6] S.P. Nunes, K.-V. Peinemann, Editors , *Membrane Technology in the Chemical Industry*, (second revised and extended edition), Wiley-VCH Verlag GmbH, Germany, (2006), 53–150
- [7] K. Ghosal and B.D. Freeman, Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polym. Adv. Technol.*, **5**, (1994), 673–697
- [8] R.W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York, (**2000**), 301–392
- [9] R.W. Baker, Future directions of membrane gas separation technology. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002), 1393–1411
- [10] P. Yu, Yampol'skii, I. Pinnau and B.D. Freeman, *Materials Science of membranes*, John Wiley& Sons, England, (**2006**), 1–47

- [11] H. Lin and B.D. Freeman, Materials selection guidelines for membranes that remove CO<sub>2</sub> from gas mixtures. *J. Mol. Struct.*, **739**, (2005), 57–74
- [12] H. Lin and B.D. Freeman, Gas solubility diffusivity permeability in poly(ethylene oxide). *J. Membr. Sci.*, **239**, (2004), 105–117
- [13] L.A. Utracki, History of commercial polymer alloys and blends, . *Polym. Eng. Sci.*, **35**, (1995), 2–17
- [14] G. Deleens, N.R. Legge, G. Holder, H.E. Schroeder, Editors , *Thermoplastic Elastomers: A Comprehensive Review*, Hanser Publishers, New York, (1987), 215–230
- [15] V.I. Bondar, B.D. Freeman and I. Pinnau, Gas transport properties of poly(ether-*b*-amide) segment block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **38**, (2000), 2051–2062
- [16] M. Yoshino, K. Ito, H. Kita and K.-I. Okamoto, Effect of hard-segment polymers on CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> gas separation properties of poly(ethylene oxide)-segmented copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **38**, (2000), 1707–1715
- [17] V. Bondar, B.D. Freeman, I. Pinnau and Gas Sorption, Characterization of poly(ether-*b*-amide) segmented block copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **37**, (1999), 2463–2475
- [18] J.H. Kim, S.Y. Ha and Y.M. Lee, Gas permeation of poly(amide-6-*b*-ethylene oxide) copolymer. *J. Membr. Sci.*, **190**, (2001), 179–193
- [19] I. Blume, I. Pinnau, Composite membrane, method of preparation and use, U.S. Patent 4,963,165 (1990)
- [20] J.C. Chen, X. Feng and A. Penlidis, Gas permeation through poly(ether-*b*-amide) (Pebax 2533) block copolymer membranes, *Separation Sci. and Tech.*, **39**, (2005), 149–164
- [21] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, PEG modified poly(amide-*b*-ethylene oxide) membranes for CO<sub>2</sub> separation, *Journal of Membrane Science*, **307** (1), 88–95 (2008)
- [22] A. Car, C. Stropnik, W. Yave, K.-V. Peinemann, Tailor-made Polymeric Membranes based on Segmented Block Copolymers for CO<sub>2</sub> Separation, *Advanced Functional Materials*, **18** (18), (2008), 2815–2823
- [23] A.M. Shishatskii, Y.P. Yampolski and K.-V. Peinemann, Effects of film thickness on density and gas permeation parameters of glassy polymers. *J. Membr. Sci.*, **112**, (1996), 275–285
- [24] J. Qiu, J.-M. Zheng and K.-V. Peinemann, Gas transport properties of poly(trimethylsilylpropyne) and ethylcellulose filled with different molecular weight trimethylsilylsaccharides: impact on fractional free volume and chain mobility. *Macromolecules*, **40** (2007), 3213–3222
- [25] .G. Wijmans and R.W. Baker, The solution–diffusion model: a review. *J. Membr. Sci.*, **107**, (1995), 1–21

## UTICAJ GAMA ZRAČENJA NA SVOJSTVA ELASTOMERNIH NANOKOMPOZITA

**Naučni rad**

Jaroslava Budinski-Simendić<sup>1</sup>, Jelena Tanasić<sup>1</sup>, Gordana Marković<sup>2</sup>, Vojislav Jovanović<sup>3</sup>, Milena Marinović-Cincović<sup>4</sup>, Dejan Kojić<sup>5</sup>, Vojislav Aleksić<sup>6</sup>, Suzana Samarzija-Jovanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija, e-mail jarkamer@gmail.com jelena@live.com

<sup>2</sup>Tigar, Pirot, Srbija, gordana.lmarkovic@gmail.com

<sup>3</sup>Prirodno-matematički fakultet, Univerzitet u Prištini, Kosovska Mitrovica, Srbija  
vojani@sbb.rs, s.samarzija.jovanovic@gmail.com

<sup>4</sup>Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Srbija milena@vinca.rs

<sup>5</sup>Tehnički fakultet, Univerzitet za poslovni inženjering i menadžment, Banja Luka, B&H,  
kojic.d@hotmail.com

<sup>6</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, Republika Srpska, BiH  
profvalesic@gmail.com

Degradacija proizvoda od gume se ubrzava prenosom energije prilikom hemijskog dejstva, izlaganjem mehaničkim deformacijama i izlaganjem zračenju. Posledice zračenja visoke energije su umrežavanje i kidanje lanaca. Nakon zračenja vrednost izduženja pri prekidu kontrolišu najkraći lanci u strukturi mreže, dok povećanje prosečne dužine lanaca kontroliše modul elastičnosti materijala. Materijali koji se dobijaju na osnovu dve vrste kaučuka kao prekursora mreže su od izuzetnog značaja u industriji, jer se kod njih postiže najbolji balans fizičkih svojstava i cene. Osnovni cilj ovog rada je da se ustanovi uticaj gama zračenja na elastomerne materijale, koji se dobijaju od različitih prekursora mreža (hlorosulfonovani polietilen, akrilonitril butadienski kaučuk, stiren butadienski kaučuk i prirodni kaučuk) i ojačani su nanočesticama silicijum (IV) oksida. Ozračivanje dobijenih kompozitnih materijala je urađeno u koristeći različite doze zračenja u atmosferi vazduha. Bubrenje materijala u toluenu i mehanička svojstva su određivani pre i nakon zračenja.

**Ključne reči:** blende, kompoziti, elastomeri, gama zračenje

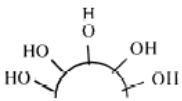

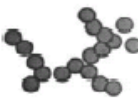
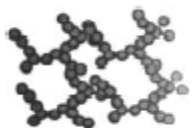
### UVOD

Elastomeri nastaju u procesu umrežavanja, tokom kojeg se prekursori mreža, a najčešće makromolekuli kaučuka, spajaju hemijskim ili fizičkim vezama u prostorno umreženu trodimenzionalnu strukturu fleksibilnih lanaca. Velike povratne deformacije su svojstva elastomera koja omogućavaju njihovu upotrebu u mnogim granama industrije. Sa aspekta strukture i sastava elastomeri se svrstavaju u posebnu grupu materijala. Najčešći prekursori mreža za elastomere su kaučuci, prirodnog ili sintetskog porekla. Elastomeri imaju sposobnost velikih povratnih deformacija usled entropijske prirode njihove elastičnosti. Ponašanje punjenih elastomera zavisi prvenstveno od molekulskih specifičnih interakcija na granici punila i polimera. Razvoj elastomernih materijala zasniva se na istraživanjima za poboljšanje nekih svojstava za određenu primenu. Uobičajeni sastav umrežavajućeg sistema (eng. compound) sadrži: kaučuke kao prekursore mreža, punila, ubrzivače i aktivatore, kao i aditive koji olakšavaju preradu i poboljšavaju svojstva pri starenju. Svojstva elastomernih nanokompozita zavise od molekulskih događaja na međugranici između punioca i ansambala makromolekula kaučuka kao prekursora mreža. Konstitucionalna kompleksnost se odnosi na (a) egzotičnu prirodu samog nepunjenog elastomera (b) sofisticirane funkcionalnosti aktivnih punilaca i (c) samog načina vođenja procesa umešavanja i umrežavanja. Naučna istraživanja ukazuju na to da je moguće projektovati željena svojstva

elastomernih materijala koristeći struktuiranje na nekoliko nivoa [1,2]. Ako se željena svojstva dobijaju kombinacijom različitih tipova elastomera ili kombinacijom matrice i punila, strukturiranje je vršeno na nivou nadmolekulske strukture. Projektovanje umrežene strukture preko hemijskih ili fizičkih čvorova je sledeći nivo strukturiranja, pri čemu je topologija čvorova određena njihovom funkcionalnošću kao i dužinom lanaca između dva čvora. U tabeli 1 je dat pregled morfologije punila i njenog uticaja na svojstva ojačanog elastomera. Prilikom projektovanja sirovinskog sastava elastomera potrebno je obratiti pažnju na dva zahteva: kvalitet i ekonomsku opravdanost proizvodnog procesa. Kvalitet se razmatra kroz tehnički uslov za konkretan proizvod pod kojim se podrazumevaju: namena proizvoda, faktori koji utiču na prouzvod u uslovima eksploatacije (temperaturni opseg primene, radni medijum, prisustvo mehaničkih naprezanja po vrsti i intezitetu) i kritični režimi rada uz napomenu na njihov period i frekvenciju. Raspoloživa tehnologija takođe može biti jedan od ograničavajućih faktora prilikom projektovanja sirovinskog sastava elastomernih materijala. Zahtevi koji se postavljaju pred korišćenu tehnologiju je da obezbedi ekonomičnost rada, ujednačenost kvaliteta i produktivnost.

Tabela 1. Prikaz morfologije aktivnih punila.

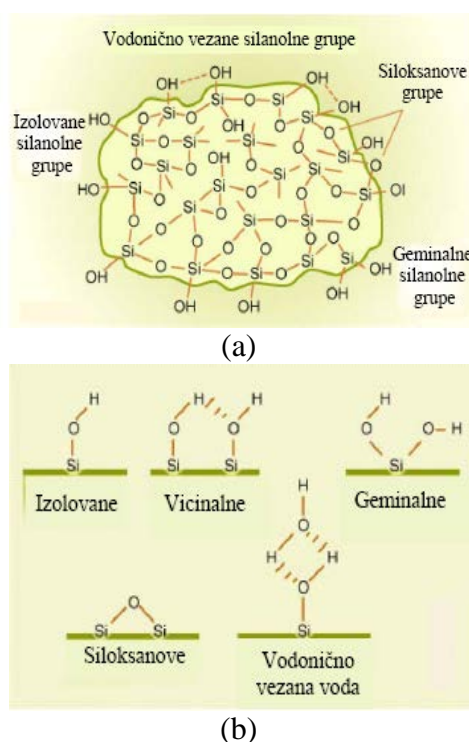
Table 1. Prewiev of active filler morphology.

	Morfologija	Dejstvo punila	Karakterizacija punila
	Hemija površine (Å skala veličine)	Punilo-punilo Punilo-polimer	Funkcionalne grupa na površini
	Osnovna čestica Zapremina, oblik (Å-nm skala veličine)	Hidrodinamičko/mehaničko ojačanje	Veličina, oblik Struktura Veličina površine čestice
	Razgranati agregati (nm skala veličine)	Hidrodinamičko Apsorpcija kaučuka	Struktura Veličina površine čestice Fraktalne dimenzije Koeficijent grananja
	Aglomerisani agregati (nm-μm skala veličine)	Nastajanje mreže punila Zarobljeni kaučuk	Struktura Veličina površine čestice Fraktalne dimenzije

Mnoga karakteristična svojstva makromolekula kaučuka i njihovih umreženih ansambala zavise od fizičkog stanja u kome se nalaze [3,4]. Efekat ojačanja aktivnim punilima značajan za dinamičko-mehanička svojstva elastomera i za ponašanje proizvoda od elastomernih materijala u dinamičkim uslovima rada. Debljina i pokretljivost ansambla makromolekula u „kori“ oko čestica punila može objasniti uticaj morfologije čestica na ojačanje gume. Proširenje oblasti staklastog prelaza ubacivanjem visoko aktivnih čestica punila kao i činjenice koje se tiču uticaja specifične površine čestica na Mullins efekat mogu se lakše objasniti ovim modelom. Postojeći model za ojačanje pomaže u razumevanju interakcije čađi i silicijum dioksida sa prekursorima mreža i može da



predvidi morfologiju čestica koja je potrebna za unapređenje svojstava elastomernih proizvoda. Čestice punila  $\text{SiO}_2$  vezuju manju količinu polimera jer je većina čestica ili individualna ili gradi agregate male specifične površine. Zbog svoje hidrofilne i polarne površine bela punila su manje mešljiva sa polimerima u odnosu na čađi. Događa se da silika uspori proces umrežavanja, jer deo ubrzivača i aktivatora veže za svoju površinu. Na površini čestica  $\text{SiO}_2$  nalaze se silanolne grupe i nekondenzovane hidroksilne grupe. Broj i raspored silanolnih grupa zavisi od stepena oštećenosti strukture čestice. Utvrđeno je da se na neporoznoj, termički stabilizovanoj, amorfnoj površini  $\text{SiO}_2$  punila, koja je u potpunosti hidroksilirana, nalazi od 4 do 5 silanolnih  $-\text{SiOH}$  grupa na  $1 \text{ nm}^2$ , koje su termički stabilne do  $+150^\circ\text{C}$ . Dokazano je da se na površini rehidratisanog pirogenog  $\text{SiO}_2$  punila nalazi 4,6  $-\text{OH}$  grupa na  $1 \text{ nm}^2$ , pri čemu  $1,4 \pm 0,1$  predstavljaju slobodne hidroksilne grupe koje nisu vodonično vezane sa susednim grupama, a  $3,2 \pm 0,1$  su vodonično vezane. Osim toga, postoje i unutrašnje silanolne  $-\text{SiOH}$  grupe čiji broj iznosi oko 1,6  $-\text{OH}$  grupa po  $1 \text{ nm}^2$  koje se nepovratno gube pri žarenju. Od velikog značaja za karakterizaciju površine  $\text{SiO}_2$  punila je i raspored silanolnih grupa (slika 1).

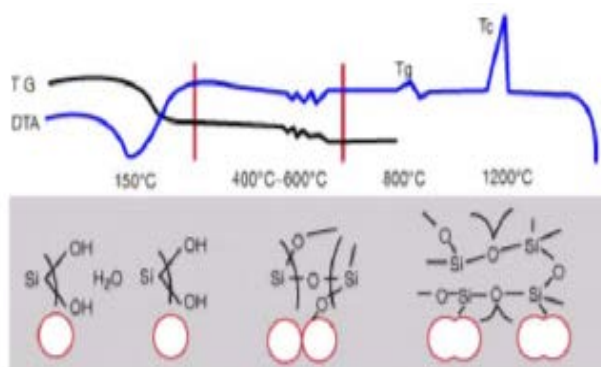


Slika 1. Reaktivne grupe na površini čestice  $\text{SiO}_2$  punila (a) šema tipova silanolnih grupa na površini amornog  $\text{SiO}_2$  (b).

Figure 1. Rective groups at silica surface (a) sheme of silanol grupup types at silica surface (b).

Površina pirogenih  $\text{SiO}_2$  punila sadrži uglavnom izolovane silanolne grupe, dok se taložna  $\text{SiO}_2$  punila približavaju stanju površine na kojoj se nalaze uglavnom geminalne silanolne grupe. Atomi silicijuma nisu u regularnom geometrijskom položaju pa samim tim ni hidroksilne grupe vezane za odgovarajuće atome silicijuma nisu na istom rastojanju jedna od druge. U saglasnosti sa tim ni sve hidroksilne grupe nisu ekvivalentne po ponašanju u odnosu na adsorpciju ili hemijske reakcije. Broj silanolnih grupa, njihov raspored i rastojanje imaju veliki uticaj na adsorpciju polarnih molekula, naročito vode. Bliske silanolne grupe su mnogo jača mesta adsorpcije u odnosu na izolovane grupe. Adsorbovana voda omogućava dodatnu adsorpciju. Adsorbovana voda se odstranjuje sušenjem na  $120^\circ\text{C}$  u slučajevima kada ne postoje mikropore u čestici punila. U protivnom adsorbovana voda se može zadržati u mikroporama čestica punila sve do  $180^\circ\text{C}$ . Na slici 2. je prikazana analiza  $\text{SiO}_2$  punila diferencijalnom termičkom (DTA) i termogravimetrijskom analizom (TGA). Promene koje

se dešavaju na površini čestice su prikazane ispod termograma. Radijaciona otpornost polimera može se povećati ugradnjom aromatičnih prstenova i konjugovanih dvostrukih veza u makromolekulu, kao i kalemljenjem polimera nekim stabilnijim monomerom, čime se postiže unutrašnja zaštita monomera. Spoljašnja zaštita se postiže dodatkom malih količina aromatičnih amina, nitro- i halo- organskih jedinjenja koji se hemijski ne vezuju sa makromolekulom. Pri izboru vrste kaučuka, veoma je važno uzeti u obzir sve karakteristike koje su potrebne za specifičnu primenu i sve faktore koji mogu uticati na degradaciju. Predmeti od elastomera na osnovu različitih kaučuka koji se koriste za zaptivanje, kao membrane, o-prstenovi,

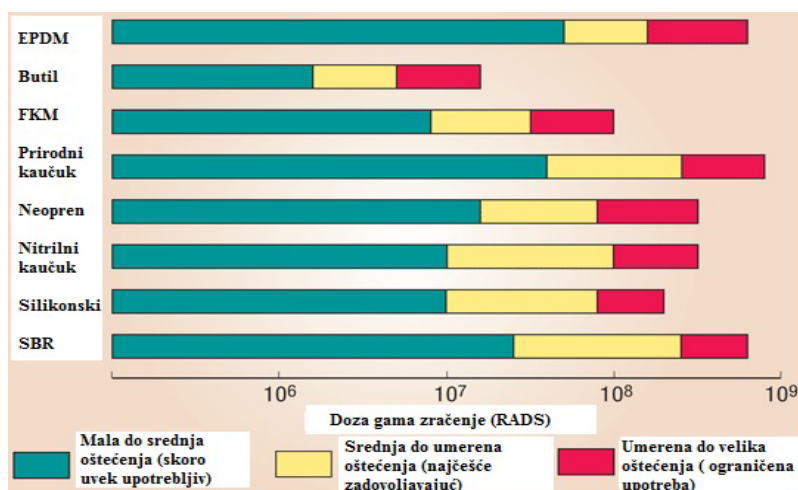


Slika 2. Hemijske promene koje se dešavaju na površini čestice  $\text{SiO}_2$  punila.

Figure 2. Chemical changes at silica filler surface.

za električnu izolaciju, creva, premazi, postolja za sprečavanje vibracija moraju prethodno biti testirani u skladu sa realnim uslovima rada. Degradacija materijala se dešava uvek na mestu na kome je došlo do prenosa energije prilikom hemijske reakcije, mehaničkog oštećenja ili izlaganjem zračenju [5,6]. Uticaj jonizujućeg zračenja je najvažniji faktor koji određuje da li je materijal pogodan za upotrebu u nuklearnim postrojenjima. Generalno, proces oksidacione degradacije zavisi od nekoliko faktora, kao što su absorbovana doza zračenja, brzina zračenja, hemijska struktura materijala, ambijenta u kome se izlaže zračenju i predhodno stanje starenja [7,8].

Na slici 3. prikazana je relativna stabilnost elastomernih materijala na osnovu različitih kaučuka pri izlaganju gama zračenju.

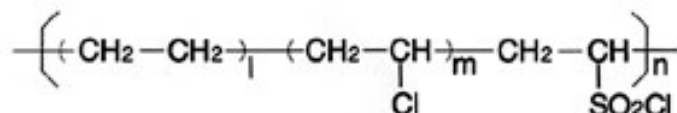


Slika 3. Relativna stabilnost elastomernih materijala na osnovu različitih kaučuka pri izlaganju gama zračenju .

Figure 3. Relative stability of elastomeric materials based on different rubbers during gamma irradiation.

## MATERIJALI I METODE RADA

Kao prekursori mreza korisceni su prirodni kaučuk proizvođača Dow chemical, USA, sadržaj cis-1,4 je 97%. Stiren butadienski kaučuk, SBR 1502, sa 23,6% stirena. Kao punilo je korišćen silicijum (IV)oksid, Ultrasil VN3, proizvođača Degussa. To je aktivno belo punilo, koje umreženim materijalima daje visoke vrednosti prekidne čvrstoće, tvrdoće i otpornosti na habanje. Primarne čestice su veličine od 22 nm i formiraju aggregate. Maseni odnos kaučuka kod svih uzoraka je bio 80:20. Sadržaj ostalih sastojaka je bio: tetrametil tiuramdisulfid (1 phr); N-cikloheksil-2-benzotiazol sulfonamid (1 phr); magnezijum oksid (4 phr); sumpor (1,5 phr); cink oksid (5 phr); stearinska kiselina (2 phr); naftensko ulje (10 phr);.



Slika 5. Hemijska struktura hlorosulfonovanog polietilena.  
Figure 5. Chemical structure of chlorosulfonated polyethylene.

Kod pripreme kompada kaučuci su predmešavani odvojeno u trajanju od 5 min svaki. A zatim su spajani I mešanje kaučuka i punilaca je vršeno na dvovaljku na temperaturi od 50°C, razmak između valjaka je bio 0,8mm. Nakon dodavanja svih aditiva u smešu, mešanje je vršeno 30 min, kako bi se osigurala homogena raspodela aditiva. U tabeli 4 je dat sirovinski sastav uzoraka na osnovu blendi CSM/NR i CSM/NBR. Karakteristike umrežavanja su određene na reometru sa oscilujućim diskom (Monsanto 100). Vreme početka umrežavanja ( $t_{s2}$ ), optimalno vreme umrežavanja ( $t_{c90}$ ), indeks brzine umrežavanja (CRI) i maksimalni obrtni momenat ( $M_h$ ) su određeni na osnovu dobijenih krivih. Indeks brzine mrežavanja CRI je određen pomoću izraza

$$CRI = 100 / (t_{c90} - t_{s2})$$

Merenje napon-deformacija je urađeno na sobnoj temperaturi brzinom 500 mm/min na Instron uređaju. Uzorci sa ravnom površinom su sečeni za određivanje tvrdoće. Merenje je izvršeno pomoću Durometra Model 306L Tip A. Merenje pri dejstvu zračenja je vršeno u Institutu Vinča, u Co60 jedinicama za sterilizaciju. Brzina zračenja je bila 10 kGy<sup>-1</sup>, dok je totalna doza absorbovanog zračenja bila 100, 200 i 400 kGy u atmosferi vazduha. Bubrenje je vršeno na uniformnim kružnim uzorcima koji su potapani u toluen na sobnoj temperaturi. Uzorci su ostavljeni da bubre dva dana dok se nije uspostavila ravnoteža, zatim su izvađeni i sa njih je višak rastvarača uklonjen filter papirom. Step en bubrenja Q je:

$$Q = \frac{m - m_o}{m_o} \cdot \frac{\rho_2}{\rho_1}$$

gde su m i  $m_o$  mase nabubrelog i suvog uzorka;  $\rho_2$  i  $\rho_1$  su gustine suvog uzorka i rastvarača

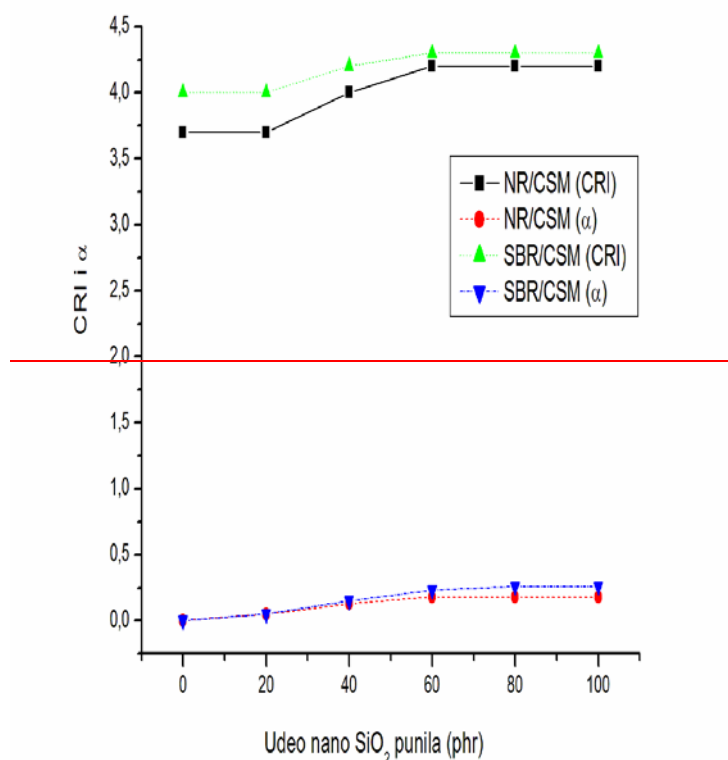
## REZULTATI I DISKUSIJA

Uvođenje čestica punila u kaučuk dovodi do širokog spektra interakcija koje nastaju kao posledica međudejstva između polimera i punila. Dispergovanje čestica punila značajno utiče na svojstva elastomernih kompozita, a posebno na njegovu degradaciju. Karakteristike procesa umrežavanja različitih kompozita kaučuka su dati u tabeli 1. Vrednosti koje su dobijene za umrežavanje

uglavnom zavise od prirode kaučuka koji je korišćen kao prekursor mreže u kompozitu. Razlika obrtnog momenta  $M_{max}$  se povećava sa dodatkom nanočestica silicijum (IV) oksida. Za kompozite ojačane nanočesticama silicijum (IV) oksida kraći  $M_1$  i veći  $\Delta M$  su mera bolje interakcije između nanočestica i molekula kaučuka. Na osnovu površine silicijum (IV) oksida vreme početka  $t_{s2}$  je veće za ojačani elastomer CSM/SBR nego za CSM/NR dok je optimalno vreme umrežavanja  $t_{c90}$  manje za CSM/SBR nego za CSM/NR. Efekat kašnjenja je primećen prilikom umrežavanja blendi ojačanih sa silicijum (IV) oksidom, što može biti posledica prisustva hidroksilnih grupa na površini silicijum (IV) oksida. Na slici 6 date su karakteristike procesa umrežavanja elastomera na osnovu .koji su ojačani različitim sadržajem nanočestica silicijum(IV) oksida. CRI vrednost je znatno veća za elastomere na osnovu SBR/CSM a CRI je veći za elastomere koji su ojačani nanočesticama silicijum (IV) oksida nego za kompozite koji nisu ojačani. Za svaki tip materijala CRI se povećava sa povećanjem sadržaja nanočestica u kompozitu. Ovaj efekat povećanja stepena umrežavanje je prisutan u materijalima sve do sadržaja nanočestica silicijum (IV) oksida od 60 phr. Pri većim količinama punioca primećeno je deaktiviranje procesa umrežavanja. Ovo se može objasniti time da pri većim količinama punioca može doći do aglomeracije čestica. Drugi postupak za određivanje efekta ojačanja punilima je parameter  $\alpha$ ,

$$\alpha = (M_{max} - M_{max}^0) / M_{max}^0$$

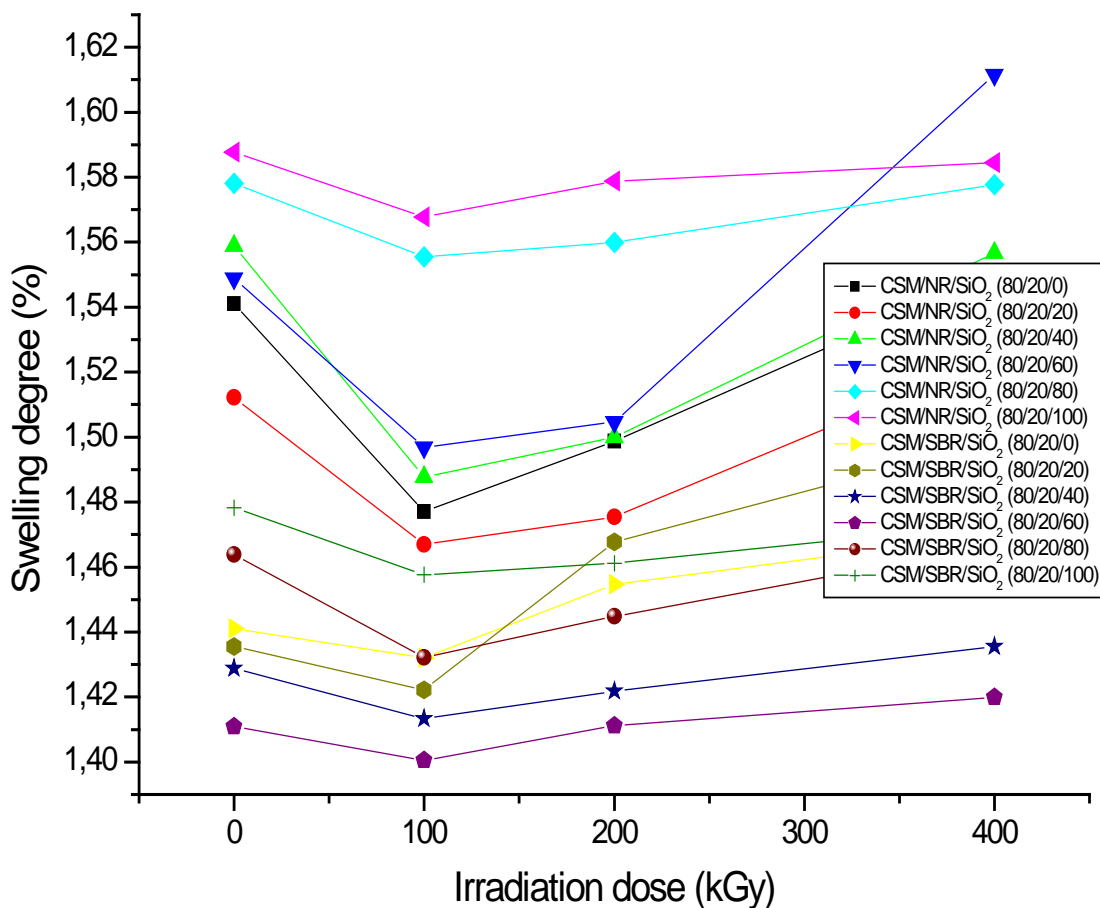
gde je  $M_{max}$  maksimalni obrtni momenat punilima ojačanog polimernog matriksa i umrežavajućeg sistema bez punila, a  $\alpha$  predstavlja relativno povećanje obrtnog momenta koje treba da se povećava kada se dodaju nanočestice silicijum (IV) oksida.



Slika 6. Karakteristike procesa umrežavanja (CRI,  $\alpha$ ) za elastomere na osnovu NR/CSM i SBR/CSM ojačane različitim sadržajem nanočestica silicijum(IV) oksida.

Figure 6. Curing characteristics (CRI,  $\alpha$ ) for elastomers based on NR/CSM and SBR/CSM reinforced with different content of silica nano particles.

Nivo starenja elastomernog materijal nakon dejstva gama zraka je određivan upoređivanjem mehaničkih svojstava. tvrdoće i bubrenja. U tabelama 2 i 3 dati su rezultati mehaničkih svojstava uzoraka u funkciji doze zračenja. Dobijeni rezultati ukazuju da se sa dodatkom nanočestica silicijum (IV) oksida kao punila poboljšavaju mehanička svojstva kompozita nakon zračenja posebno za uzorke sa 60 rph. Osim toga može se videti da je kompozit bez ojačanja imao najmanje vrednosti prekidne čvrstoće pri svim korišćenim dozama zračenja. Nanočestice silicijum (IV) oksida su poboljšale otpornost na bubrenje u toluene za sve uzorke nakon starenja prilikom izlaganja zračenju. CSM se smatra kao prekursor koji može da umrežavaju ozračivanjem. Zračenje može dovesti do dehidratacije makromolekula kaučuka i nastanka radikala. Ovi dodatni radikali mogu dovesti do ubrzane degradacije kompozita. Pri većim dozama zračenja kidanje lanca može biti glavni uzrok degradacije. Pri većem sadržaju punila, proces degradacije postaje dominantniji od procesa umrežavanja pri dejstvu zračenja usled pucanja lanaca. Ovo dovodi do smanjenja elastičnosti i naprezanja pri kidanju sa povećanjem doze zračenja. Pored toga, umrežena struktura materijala postaje veoma nepravilna. S obzirom na prikazani karakter dužine lanaca, nakon zračenja vrednost izduženja pri prekidu kontrolišu najkraći lanci u strukturi mreže, dok povećanje prosečne dužine lanaca kontroliše modul elastičnosti materijala.



Slika 7. Uticaj doze zračenja na stepen bubrenja u toluenu elastomera dobijenih od dve vrste kaučuka ojačanih različitim sadržajem silicijum dioksida (0, 20, 40, 60, 80, 100phr).

Slika 7. The influence of irradiation dose on the swelling degree in toluene for elastomers based on two rubbers reinforced by different content of silica (0, 20, 40, 60, 80, 100phr).

Tabela 2. Uticaj doze zračenja na tvrdoću elastomernih materijala na osnovu CSM/NR i CSM/SBR I razlicitog sadržaja nanočestica silicijum (IV) oksida

Table 2. The influence of irradiation dose on hardness of elastomers based on CSM/NR and CSM/SBR reinforced with different content of silica nano particles.

Doza zračenja kGy	CSM/NR/0	CSM/NR/20	CSM/NR/40	CSM/NR/60	CSM/NR/80	CSM/NR/100
0	25	39	45	58	66	76
100	29	45	49	62	69	76
200	28	44	45	59	62	72
400	27	40	41	57	55	70
	CSM/SBR/0	CSM/SBR/20	CSM/SBR/40	CSM/SBR/60	CSM/SBR/80	CSM/SBR/100
0	30	41	55	68	70	72
100	32	43	57	68	71	73
200	31	41	53	62	69	74
400	28	40	52	60	65	71

Tabela 3. Uticaj doze zračenja na prekidnu jačinu elastomera na osnovu CSM/NR i CSM/SBR ojačanih različitim sadržajem nanočestica silicijum (IV) oksida.

Table 3. The influence of irradiation dose on tensile strength of elastomers based on CSM/NR and CSM/SBR reinforced with different content of silica nano particles.

Doza zračenja kGy	CSM/NR/0	CSM/NR/20	CSM/NR/40	CSM/NR/60	CSM/NR/80	CSM/NR/100
0	7	11	18	16	15	5
100	10	15	21	20	19	7
200	9	13	19	17	18	6
400	8	11	15	14	16	4
	CSM/SBR/0	CSM/SBR/20	CSM/SBR/40	CSM/SBR/60	CSM/SBR/80	CSM/SBR/100
0	7	13	17	16	15	13
100	9	17	22	19	18	17
200	8	15	19	17	14	13
400	6	13	15	11	10	9

## ZAKLJUČCI

Pripremljene su serije elastomernih materijala na osnovu dve vrste prekursora. Praćenjem režima umrežavanja na reometru sa oscilujućim diskom je ustanovljeno da su CRI vrednosti znatno veće za elastomere na osnovu blende SBR/CSM i za elastomere koji su ojačani nanočesticama silicijum (IV)oksida. Za svaki tip materijala CRI se povećava sa povećanjem sadržaja nanočestica. Efekat

povećanja stepena umrežavanje je prisutan u materijalima sve do sadržaja nanočestica silicijum (IV) oksida od 60 phr. Pri većim količinama punioca primećeno je deaktiviranje procesa umrežavanja. Ovo se može objasniti time što pri većim količinama punioca može doći do aglomeracije čestica. Elastomerni materijali su podvrgnuti dejstvu gama zračenja. Step en starenja materijala je određen merenjem mehaničkih svojstava, tvrdoće i stepena bubrenja pre i posle ozračivanja. Vrednost prekidne čvrstoće i tvrdoće se povećava sa povećanjem doze zračenja dok se prekidno izduženje smanjuje. Ojačavanjem elastomera nanočesticama silicijum (IV) oksida dolazi do poboljšanja mehaničkih svojstava i otpornosti na bubrenje u toluenu nakon izlaganja gama zračenju. Pored toga, umrežena struktura materijala postaje veoma nepravilna. Nakon degradacije, umrežena struktura ima sve više i više oslabljenih delova, koji pogoršavaju krajnja svojstva materijala. Povećanjem doze zračenja dolazi do rekombinacije radikala što dovodi do jačeg hemijskog povezivanja unutar elastomernog materijala. Na višim dozama kidanje lanaca je glavni uzrok degradacije materijala, no sa procesom degradacije paralelno se odvija i dodatno umrežavanje. Nakon zračenja vrednost izduženja pri prekidu kontrolišu najkraći lanci u strukturi mreže, dok povećanje prosečne dužine lanaca kontroliše modul elastičnosti materijala.

### ZAHVALNICA

Autori se zahvaljuju Ministarstvu prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije za finansijsku podršku (projekat III 45022 i projekat III 45020).

### LITERATURA

1. Deepalaxmi, R., Rajini, V. Performance evaluation of gamma irradiated SiR-EPDM blends Nucl Eng Des, 273 (2014) 602-614.
2. Markovic G, Radovanovic B, Vodnik V, Marinovic-Cincovic M, Budinski-Simendic J., Veljkovic O. Thermal stability of acrylonitrile/chlorosulphonated polyethylene rubber blend. J Therm Anal Calorim 97 (2009) 999–1006.
3. Markovic G, Radovanovic B, Marinovic-Cincovic M, Budinski-Simendic J., The effect of accelerators on curing characteristics and properties of natural rubber/chlorosulphonated polyethylene rubber blend. J Mater Manufact Proc, 24 (2009) 1224–1228.
4. N. Sombatsompop, C. Kumnuantip, Rheology, cure characteristics, physical and mechanical properties of tire tread reclaimed rubber/natural rubber compounds, J App Polym Sc, 87 (2003) 1723–1731.
5. Marković, G., Dević, S., Marinović-Cincović, M., Budinski-Simendić, J. Influence of carbon black on reinforcement and gamma-radiation resistance of EPDM/CSM CR/CSM rubber blends, KGK, 62 (6), (2009) 299-305.
6. Nair, T., Kumaran, M., Unnikrishnan, G., Kunchandy, S. Ageing studies of ethylene propylene diene monomer rubber/styrene butadiene rubber blends: Effects of heat, ozone, gamma radiation and water. J Appl Polym Sci, 107(5), (2008) 2923-2929.
7. S. Samaržija-Jovanović, V. Jovanović, G. Marković, S. Konstantinović, M. Marinović-Cincović, Nanocomposites based on silica reinforced ethylene-propylene-diene-monomer/acrylonitrile butadiene rubber blends, Comp Part B Eng., 42(5) (2011) 1244–1250
8. Basfar, A., Abdel-Aziz, M., Mofti, S. Accelerated aging and stabilization of radiation-vulcanized EPDM rubber, Radiat Phys Chem, 57(3-6) (2000) 405-409.



## THE INFLUENCE OF GAMMA IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF ELASTOMERIC NANOCOMPOSITES

OJaroslava Budinski-Simendić<sup>1</sup>, Jelena Tanasić<sup>1</sup>, Gordana Marković<sup>2</sup>, Vojislav Jovanović<sup>3</sup>, Milena Marinović-Cincović<sup>4</sup>, Dejan Kojić<sup>5</sup>, Suzana Samarzija-Jovanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia

<sup>2</sup>Tigar, Pirot, Serbia

<sup>3</sup>Faculty of Natural Science and Mathematics, University of Priština, Kosovska Mitrovica, Serbia

<sup>4</sup>University of Belgrade, Institute of Nuclear Science Vinča, Serbia

<sup>5</sup>PIM University, Banja Luka, B&H

The degradation of rubber product is accelerated by the transfer of energy under chemical attack, mechanical stress, and irradiation exposure. Consequences of high energy irradiation are cross-linking and chain scissions. After irradiation the elongation at break for elastomers is controlled by the shortest chains in network topology whereas the increase in the average length of the active chains is controlling the modulus of elasticity. Materials based on two rubbers as network precursors are technologically important materials as they achieve the compromise in physical properties. The main goal in this project was to estimate the effect of gamma irradiation on silica reinforced elastomers based on different network precursors (chlorosulfonated polyethylene, styrene butadiene rubber, acrylonitrile butadiene rubber and natural rubber). The irradiation of vulcanizates was performed in the Co-60 radiation sterilization unit using different absorbed dose. Swelling in toluene and mechanical properties of prepared samples was determined before and after irradiation.

Key words: rubber blend, composites, elastomers, gamma irradiation



# UTICAJ STRUKTURNOG HEMIJSKOG SASTAVA BAZNIH FLUIDA NA KONZISTENCIJU MAZIVIH MASTI UGUŠĆENIH LITIJUM HIDROKSISTEARATOM

**Naučni rad**

\*Marica Dugić<sup>1</sup>, Branko Despotović<sup>2</sup>, Pero Dugić<sup>3</sup>

<sup>1,2</sup>Rafinerija ulja Modriča, \*majad@modricaoil.com

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjaluci

Mazive masti su polutečna ili čvrsta maziva koja se sastoje od dispergovanog ugušćivača u baznom ulju, uz dodatak aditiva za poboljšanje funkcionalnih karakteristika. Bazni fluidi čine glavni dio formulacije, a njihovo učešće je najčešće od 75 do 95 %. Hemijski sastav baznog fluida i njegovo međudjelovanje sa ugušćivačem i drugim komponentama ima veliki uticaj na funkcionalne karakteristike mazive masti. Konzistencija, odnosno tvrdoća masti prvenstveno zavisi od mikrostrukture korišćenog metalnog sapuna, u ovom slučaju litijum hidroksistearata i mehanizma umrežavanja sa baznim fluidom. Proučavanje uticaja hemijske strukture baznog fluida na konzistenciju i druge primjenske karakteristike masti izvršeno je na laboratorijskim modelima baznih fluida, koji su pripremani miješanjem parafinskih i naftenskih mineralnih ulja u različitim odnosima. Na osnovu određivanja standardnih fizičko-hemijskih i funkcionalnih karakteristika laboratorijski pripremljenih uzoraka masti, određen je optimalan odnos osnovnih grupa ugljovodonika u smješi baznih fluida, koji daje mazive masti odgovarajuće konzistencije, sa dobrom otpornošću na oksidaciju i dobrim niskotemperaturnim osobinama. Dobivene vrijednosti penetracije masti određuju i njihovu primjenu.

Ključne riječi: mazive masti, ugušćivač, bazno ulje, konzistencija masti

## UVOD

Mazive masti mogu se definisati po ASTM definiciji (American Society for Testing Materials) kao polutečna ili čvrsta maziva koja su nastala dispergovanjem odgovarajućeg ugušćivača u baznom fluidu, uz dodatak aditiva za poboljšanje pojedinih karakteristika.

Vrsta i odnos koncentracija ovih komponenta određuju performanse masti i njihovu primjenu.

Po svojoj prirodi mazive masti su nenjutnovske pseudo plastične tečnosti, gdje je prisutno odstupanje od idealno viskoznog ponašanja [1].

Kao što i sama definicija masti govori, njihovu osnovnu formulaciju sačinjavaju tri grupe komponentata:

bazna ulja, oko 85%

ugušćivači, oko 10%

aditivi, oko 5%

Bazna ulja i aditivi su glavni nosioci karakteristika mazivih masti i utiču na ponašanje masti za vrijeme upotrebe, dok ugušćivač ima ulogu tzv. spužve, koja sve komponente drži zajedno.

Bazna ulja koja mogu biti upotrijebljena u formulacijama mazivih masti klasifikovana su prema njihovom porijeklu kao: mineralna, biljna ili sintetička, a prema hemijskom sastavu kao naftenska ili parafinska [2].

Viskoznost upotrebljivanih baznih ulja uglavnom se kreće od 80 do 250 mm<sup>2</sup>/s na 40 °C, iako za posebne namjene masti viskoznost može biti manja ili veća. Niže viskoznosti baznih ulja pogodne su za primjenu masti na niskim temperaturama, dok više viskoznosti obezbjeđuju mastima prednosti kod velikih opterećenja i povišenih temperatura.

Prilikom izbora baznih ulja za formulisanje mazivih masti, pored tehničkih zahtjeva, moraju se uzeti u obzir ekološke karakteristike, cijena i mogućnosti nabavke.

U cilju ispunjavanja funkcionalnih zahtjeva za određenu primjenu mazivih masti, neophodno je provesti istraživanja različitih formulacija variranjem sastava baznih ulja, ugušćivača i aditiva, kao i ispitivanjem njihovih međusobnih djelovanja u primjenskim uslovima.

U ovom radu istraživane su formulacije masti na bazi mineralnih baznih ulja, čiji strukturni sastav čine naftenske, parafinske i aromatske strukture ugljovodonika. Relativna količina pojedinih struktura ugljovodonika određena infracrvenom spektroskopijom, odnosno strukturno-grupni sastav ukazuje na preovladavajući sadržaj cikloalkana (naftenskih ugljovodonika) ili alkana (parafina), a na osnovu toga se bazna ulja deklarišu kao parafinska ili naftenska. Sadržaj aromata u baznom ulju je najniži, ali i male količine aromatskih struktura doprinose visokoj sposobnosti rastvaranja, koja je neophodna u formulaciji mazivih masti. Međutim, zbog njihove štetnosti na okolinu i ljude, sadržaj aromata u baznim uljima se snižava, a smanjena rastvorljivost dobijenih baznih ulja kompenzuje se drugim polarnim komponentama u formulacijama mazivih masti.

Naftenska bazna ulja u formulacijama masti omogućavaju upotrebu na niskim temperaturama i istovremeno tokom proizvodnog procesa obezbjeđuju bolju rastvorljivost aditiva i dispergovanje sapuna, čime se smanjuje njegovo učešće i štedi energija. Time se utiče na smanjenje troškova proizvodnje, ali za pojedina mjesta primjene upotrebom samo naftenskih ulja ne mogu biti zadovoljene sve zahtijevane karakteristike maziva [3].

Parafinska bazna ulja imaju veći indeks viskoznosti, višu tačku paljenja i manju isparljivost. Da bi se izbjegli pojedini nedostaci vezani za naftenska i parafinska bazna ulja i kako bi se postigle optimalne performansne karakteristike masti, u formulacijama masti često se koriste mješavine tih baznih ulja.

Najvažnija osobina baznog ulja u formulacijama masti je sposobnost rastvaranja drugih komponenata, u ovom slučaju ugušćivača.

Pretjerano velika rastvorljivost može poremetiti strukturu sapuna, dok se pretjerano niska rastvorljivost odražava na izdvajanje ulja. Na primjer, parafinska bazna ulja mogu dovesti do većeg izdvajanja ulja jer imaju manju moć rastvaranja nego naftenska. Pored navedenih, važne su i druge karakteristike ulja: viskoznost, gustina, isparljivost, anilinska tačka i sadržaj aromata [4].

Za ocjenu sposobnosti rastvaranja baznog ulja mogu se koristiti različiti parametri.

Da bi se dobio podatak o sposobnosti rastvaranja baznog ulja, računa se VGC (Viscosity-Gravity Constant). VGC je bezdimenzionalna konstanta koja se zasniva na matematički izračunatim vrijednostima preko viskoznosti i gustine po metodi ASTM D 2501 [5].

VGC konstanta pokazuje sposobnost ulja da se u njemu rastvaraju druge komponente, procjenom između viskoznosti i hemijskih osobina ulja, sa osvrtom na vrijednosti anilinske tačke i sadržaja aromatskih ugljovodonika [6].

Ugušćivači su materije koje tokom procesa proizvodnje mazivih masti u baznom ulju formiraju strukture međusobno isprepletenih vlakana koje čine mast.

Ugušćivači mogu biti na bazi sapuna, tzv. sapunski (sapuni metala i viših masnih masnih kiselina), kao što su: kalcijumovi, litijumovi, aluminijumovi, natrijumovi, barijumovi itd., i nesapunski, kao što su silikagel i bentonit.

Ugušćivači na bazi sapuna su proizvodi koji nastaju reakcijom masne kiseline i hidroksida alkalnih metala. Prema vrsti upotrijebljenog ugušćivača masti nose nazive: kalcijumove, litijumove, aluminijumove, natrijumove itd.

Kod izbora metalne osnove sapuna za proizvodnju mazivih masti u velikoj mjeri odlučuje oblast primjene kojoj je mast namijenjena. Tip metalnog sapuna utiče na tačku kapanja, strukturu i ponašanje prema uticaju vode [7].

Mazive masti proizvedene sa ugušćivačem na bazi sapuna čine oko 90% od ukupne proizvodnje masti.

Kod nas su najčešće zastupljene masti na bazi litijumovog sapuna kao ugušćivača, popularno nazvanim litijumove višenamjenske mazive masti.

## MATERIJAL I METODE RADA

Pošto je predmet istraživanja uticaj baznih fluida na karakteristike masti, radi jednostavnije proizvodnje uzoraka masti odabran je gotov sapun kao ugušćivač, litijum hidroksistearat, nabavljen od poznatog komercijalnog proizvođača. Radi poređenja u formulacijama svih uzoraka, udio litijum hidroksistearata iznosio je 8 masenih procenata.

Ovo istraživanje rađeno je da bi se na osnovu rezultata analiza baznih fluida i rezultata analiza pripremljenih uzoraka mazivih masti, zaključilo koji bazni fluid u formulaciji daje sa optimalnom koncentracijom litijum hidroksistearata mast NLGI klase 2, odnosno radnu pentraciju u području 265-295 mm/10. Iz ranijih iskustava smatra se da je ekonomično učešće u mastima litijum hidroksistearata od 8 do 10 masenih procenata, za proizvodnju mazive masti konzistencije NLGI-2.

U sastav formulacija masti za sve uzorke ulaze:

ugušćivač (litijum hidroksistearat): 8 % m/m

bazni fluid: 92 % m/m

Strukturna formula litijum hidroksistearata prikazana je na Slici 1. Karakteristike litijum hidroksistearata su:

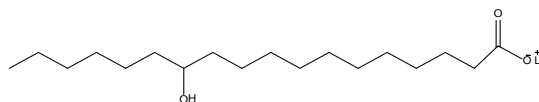
hemijska formula:  $C_{18}H_{35}LiO_3$

sadržaj metala: 2,32 %

molekulska težina:  $306,41 \text{ g mol}^{-1}$

veličina čestica: oko  $45 \mu\text{m}$

tačka topljenja:  $> 200^\circ\text{C}$



Slika 1. Formula litijum hidroksistearata  
Figure 1. Formula of lithium hydroxystearate

Bazno ulje u mastima mora zadovoljiti zahtjeve kao što su: sposobnost rastvaranja, viskoznost, gubitak isparavanjem, oksidaciona stabilnost i imati dobru reakciju sa inhibitorima, te povoljan uticaj na okolinu i ljudsko zdravlje.

Za potrebe ovog istraživanja za svaku formulaciju uzorka masti prvo su pripremani i analizirani bazni fluidi, kao najvažniji dio ovoga rada.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Za pripremu uzoraka masti označenih sa M1, M2, M3 i M4 namiješana su četiri bazna fluida koja su se sastojala od različitih kombinacija baznih ulja naftenske osnove i ulja parafinske osnove, koja su proizvedena različitim tehnološkim procesima proizvodnje. Cilj je bio da se postigne približno jednaka vrijednost viskoznosti na  $40^\circ\text{C}$ , da bi se kod uzoraka mazivih masti u koje su ugrađeni (M1, M2, M3 i M4) odbacila mogućnost uticaja viskoznosti baznog fluida na vrijednosti penetracije. Na osnovu iskustva i rezultata ranijih ispitivanja odabrana je vrijednost viskoznosti baznog fluida oko  $150 \text{ mm}^2/\text{s}$ .

Uzorci baznih fluida oznaka B1, B2 i B3 namiješani su od kombinacija baznih ulja:

različitog učešća baznog ulja naftenske osnove (B6), koje ima dobre niskotemperaturne karakteristike, vrijednost viskoznosti na 40 °C koja odgovara za bazni fluid u mastima, nisku anilinsku tačku, sadržaj aromata zadovoljava ekološke kriterijume, a kao najpovoljnija karakteristika je VGC, čija je vrijednost znatno viša od ostalih baznih ulja, odnosno pogodnija za rastvaranje i dispergovanje sapuna

kombinacija baznih ulja parafinske osnove (B7 i B8), proizvedenih solvent-neutral tehnologijom, čije više vrijednosti viskoznosti i temperatura paljenja povoljno utiču kod procesa proizvodnje masti i na ostale performanse masti

Uzorak baznog fluida B4, za formulaciju masti M4, pored učešća baznog ulja B5 naftenske osnove, viskoznijeg baznog ulja parafinske osnove za povećanje vrijednosti viskoznosti B8, sadrži i dio hidrokrekovanog baznog ulja parafinske osnove, B9. Fluid B4 ima veću vrijednost temperature paljenja i viši indeks viskoznosti, ali VGC je nizak, što se odražava na duže vrijeme dispergovanja ugušćivača i višu krajnju temperaturu.

U Tabeli 1. prikazani su sastav i rezultati ispitivanih karakteristika baznih fluida B1-4.

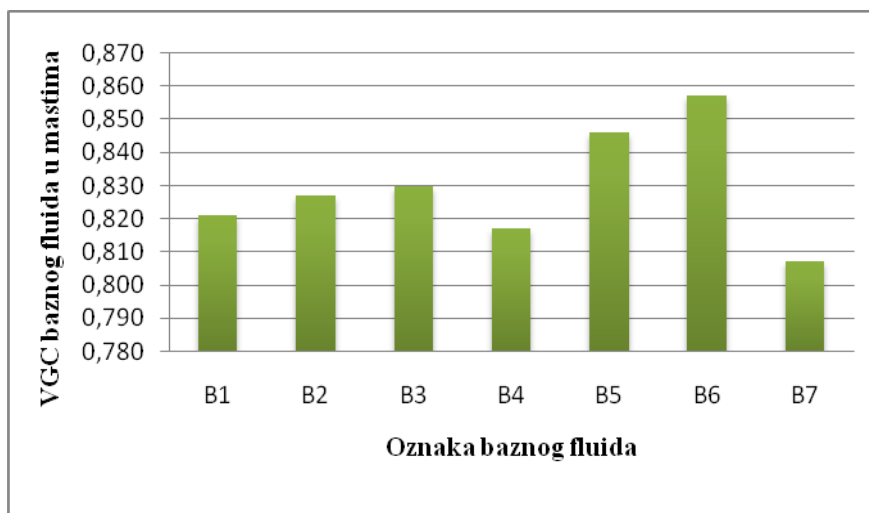
Tabela 1. Rezultati karakteristika baznih fluida B1-4  
Table 1. Results of the characteristics of base fluid B1-4

		B1	B2	B3	B4
Sastav baznih fluida: naftensko: B5, B6 parafinsko: B7, B8, B9		B6 20% B7 60% B8 20%	B6 30% B7 50% B8 20%	B6 40% B7 45% B8 15%	B5 30% B8 60% B9 20%
Karakteristika	Metoda				
Viskoznost na 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	BAS ISO 3104	144,09	143,88	145,51	148,06
Viskoznost na 100 °C, mm <sup>2</sup> /s	BAS ISO 3104	13,38	13,12	12,00	14,04
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	85	81	76	90
Tačka paljenja, °C	BAS ISO 2592	256,8	253	250	270
Tačka tečenja, °C	BAS ISO 3016	-14	-14	-17	-13
Kiselinski broj, mgKOH/g	ISO 6618	0,006	0,006	0,006	0,014
Cu korozijski, 3h, 100° C	ASTM D 130	1a	1a	1a	1a
NOAK test isparljivosti, %	DIN 51581	5,61	5,90	7,06	4,85
RBOT, test oksidacije, minuta	ASTM D 2272 (B)	60	80	48	29
Anilinska tačka, °C	ASTM D 611	110	107	104	114
Indeks refrakcije, n <sub>D</sub> 20 °C	ASTM D 1747	1,49205	1,49384	1,49524	1,49044
Gustina, kg/m <sup>3</sup>	ASTM D 7042	894,2	898,0	900,9	891,9
VGC	ASTM D 2501	0,821	0,827	0,830	0,817
C <sub>A</sub> , %	IEC 60590	6,29	7,00	7,32	5,79
C <sub>P</sub> , %		43,99	45,65	44,51	45,64
C <sub>N</sub> , %		49,72	47,35	48,17	48,57

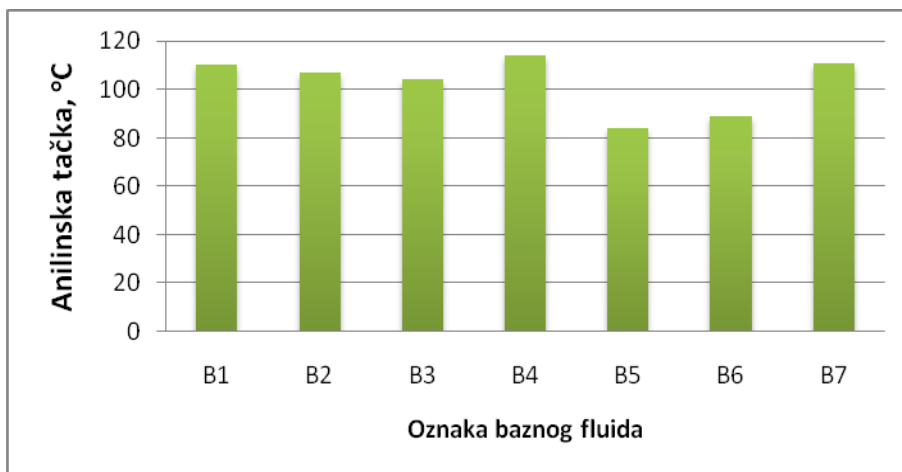
Bazna ulja naftenske osnove označena sa B5 i B6 proizvedena su procesom hidrotretiranja na postrojenjima poznate evropske kompanije. Razlikuju se po viskoznosti, ali oba ulja imaju više vrijednosti VGC, što u kombinacijama baznih fluida doprinosi boljem rastvaranju i dispergovanju ugušćivača kod proizvodnje masti. Slika 2. grafički prikazuje vrijednosti VGC kod upotrijebljenih baznih fluida.

Bazna ulja parafinske osnove oznaka B7 i B8 proizvedena su kod poznatih proizvođača solvent neutral tehnologijom i razlikuju se po viskoznosti i VGC. Bazno ulje oznake B9 je hidrokrekovano bazno ulje proizvedeno u domaćoj rafineriji. Rezultati karakteristika baznih ulja koja ulaze u sastav baznih fluida masti označenih sa B5-9 prikazani su u Tabeli 2. Anilinske tačke naftenskih baznih ulja su niže od ulja parafinske osnove, što je grafički prikazano na slici 3.

Proces proizvodnje masti u laboratorijskim uslovima odvijao se je u istim uslovima, u pogledu dimenzija reaktorske posude, količine uzorka, brzine miješanja, brzine zagrijavanja i redoslijeda doziranja komponenata. Prvo je u posudu doziran bazni fluid u količini od 2/3 od predviđenog, u koji je dodana sva količina litijum hidroksistearata. Zagrijavanjem i miješanjem na oko 80 °C ugušćivač je rastopljen i zagrijavanje je nastavljeno uz miješanje do pojave prvih čestica masti, što je bilo zavisno od baznog fluida, na temperaturama od 165 do 210 °C. Na toj temperaturi je uz intenzivno miješanje svaki uzorak održavan oko petnaest minuta, odnosno dok sva količina sapuna nije do kraja dispergovana u baznom fluidu i dok nije dobijena homogena disperzija. Dodatkom posljednje trećine baznog fluida i miješanjem, temperatura se snižava na oko 150 °C. Tada je svaki uzorak ostavljen u termostatu dva sata na temperaturi od 150 °C, u cilju stvaranja strukture gela umrežavanjem vlakana sapuna. Nakon te faze uzorci masti su hlađeni uz miješanje do oko 40 °C i vršena je homogenizacija uzoraka na laboratorijskoj izvedbi homogenizatora.



Slika 2. VGC baznih fluida ugrađenih u formulacije masti  
Figure 2. VGC of base fluid in the greases formulations



Slika 3. Anilinske tačke baznih fluida ugrađenih u formulacije masti  
Figure 3. Aniline point of base fluid in the greases formulations

Tabela 2. Rezultati ispitivanja karakteristika baznih fluida B5-9  
Table 2. Results of the characteristics of the base fluid B5-9

		B5	B6	B7	B8	B9
Struktura baze		naftenska	naften.	paraf.	paraf.	paraf.
Karakteristika	Metoda					
Viskoznost na 40 °C, mm <sup>2</sup> /s	BAS ISO 3104	111,40	153,33	100,59	424,73	57,00
Viskoznost na 100 °C, mm <sup>2</sup> /s	BAS ISO 3104	9,08	11,47	11,40	29,20	8,36
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	25	39	100	97	118
Tačka paljenja, °C	BAS ISO 2592	226	220	258	320	272
Tačka tečenja, °C	BAS ISO 3016	-33	-23	-12	-7	-7
Kiselinski broj, mgKOH/g	ISO 6618	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Cu korozija, 3h, 100° C	ASTM D 130	1a	1a	1a	1a	1a
NOAK test isparljivosti, %	DIN 51581	17,53	9,32	5,14	1,79	3,78
RBOT, test oksidacije, minuta	ASTM D 2272 (B)	32	30	69	138	85
Anilinska tačka, °C	ASTM D 611	84	89	111	126	130
Indeks refrakcije, nD <sub>20 °C</sub>	ASTM D 1747	1,50162	1,5049	1,48665	1,49543	1,4742
Gustina, kg/m <sup>3</sup>	ASTM D 7042	912,9	920,0	883,0	899,0	861,9
VGC	ASTM D 2501	0,846	0,857	0,807	0,788	0,794
C <sub>A</sub>	IEC 60590	7,75	11,46	8,65	10,61	4,09
C <sub>P</sub>		37,76	43,56	60,59	65,67	50,00
C <sub>N</sub>		54,49	45,00	30,76	23,72	45,91

Homogenizacija je bitna faza kod proizvodnje masti jer će se dobiti ujednačena tekstura masti, poboljšana konzistencija i mehanička stabilnost masti. Mast tretirana na laboratorijskoj izvedbi homogenizatora je gotovo uvijek nižih vrijednosti konzistencije, ali kako su svi uzorci masti homogenizovani pod istim uslovima, dobivene vrijednosti se mogu porediti. Nakon hlađenja uzoraka na sobnu temperaturu izvršene su analize fizičko-hemijskih karakteristika. Tok pripreme laboratorijskih uzoraka masti prikazan je u Tabeli 3.

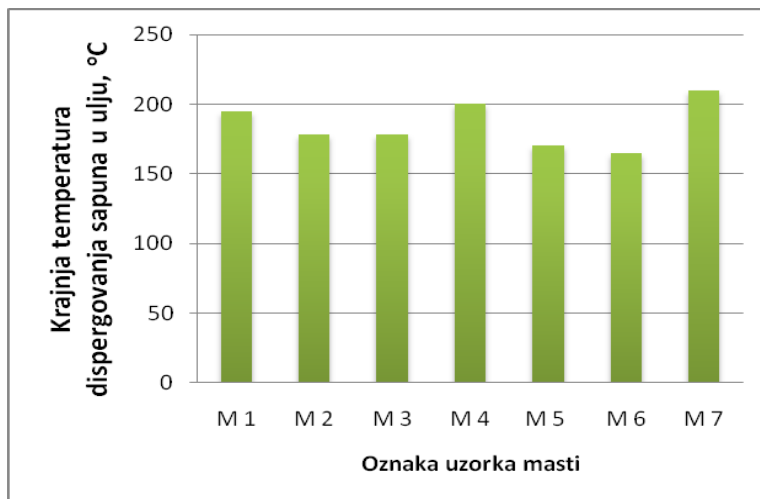
Tabela 3. Analiza toka pripreme laboratorijskih uzoraka masti  
Table 3. Analysis of the preparation of laboratory samples of greases

Oznaka uzorka masti	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	M 7
Bazni fluid u formulaciji	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7
Temperatura potpunog rastopa sapuna u ulju, °C	78	74	72	75	63	65	80
Temperatura pojave prvih čestica masti, °C	140	136	135	137	128	122	145
Vrijeme do pojave prvih čestica masti, minuta	40	38	38	36	25	30	40
Krajnja temperatura dispergovanja sapuna u ulju, °C	195	178	178	200	170	165	210
Ukupno vrijeme do kraja dispergovanja sapuna u ulju, minuta	120	105	99	110	85	80	125

Mjerene su vrijednosti temperatura do potpunog rastvaranja sapuna (litijum hidroksistearat) u pojedinim bazama, temperature i vrijeme do pojave prvih čestica masti, odnosno kada sapun kristalizira u karakterističnu vlaknastu strukturu. Mjerena je krajnja temperatura kada je dispergovan sapun u baznom ulju i ukupno vrijeme koje je bilo potrebno za sve nabrojane faze, što je grafički prikazano na slikama 4. i 5. Uzorci M5 i M6, sa čisto naftenskim bazama, imali su

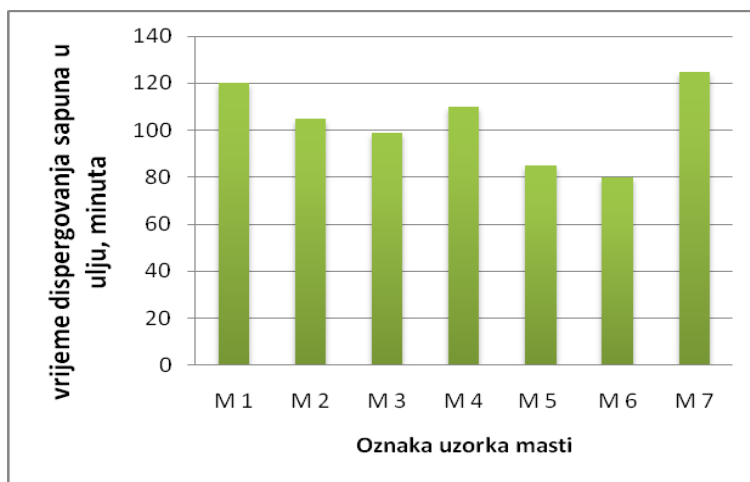
najniže temperature rastvaranja sapuna, najkraće vrijeme do pojave prvih čestica masti i dispergovanja sapuna u ulju. Ukupno vrijeme pripreme uzoraka bilo je najkraće, što je sa energetskog aspekta povoljnije, ali potpun zaključak o odabiru baze sa prihvatljivim vrijednostima karakteristika donosi se kada se analiziraju sve primjenske karakteristike masti.

Sve pripremljene masti imaju vlaknastu strukturu, što je uobičajeno za masti na bazi litijum hidroksistearata, čiju mikrostrukturu su mjerili mnogi istraživači [8].



Slika 4. Krajnja temperatura dispergovanja sapuna u ulju (baznim fluidima)

Figure 4. End temperature of soap dispersion in oil (base fluid)



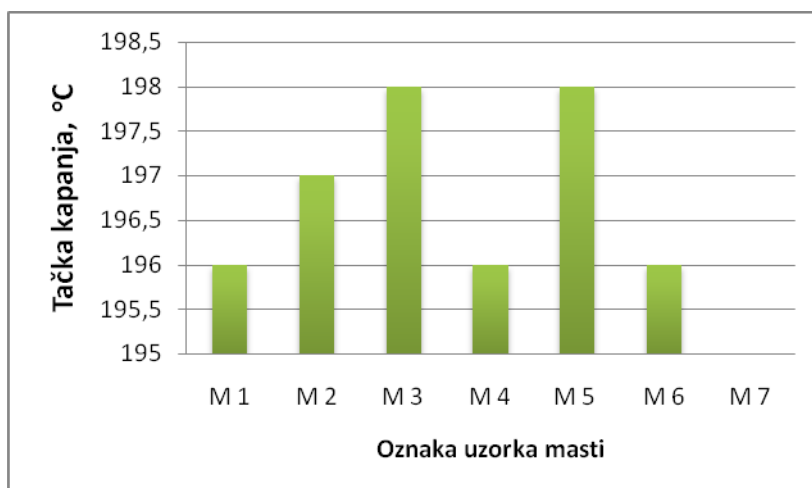
Slika 5. Ukupno vrijeme dispergovanja sapuna kod proizvodnje uzoraka masti

Figure 5. Total soap dispersion time in the production of sample greases

Tabela 5. Rezultati analize uzoraka masti oznaka M1-4

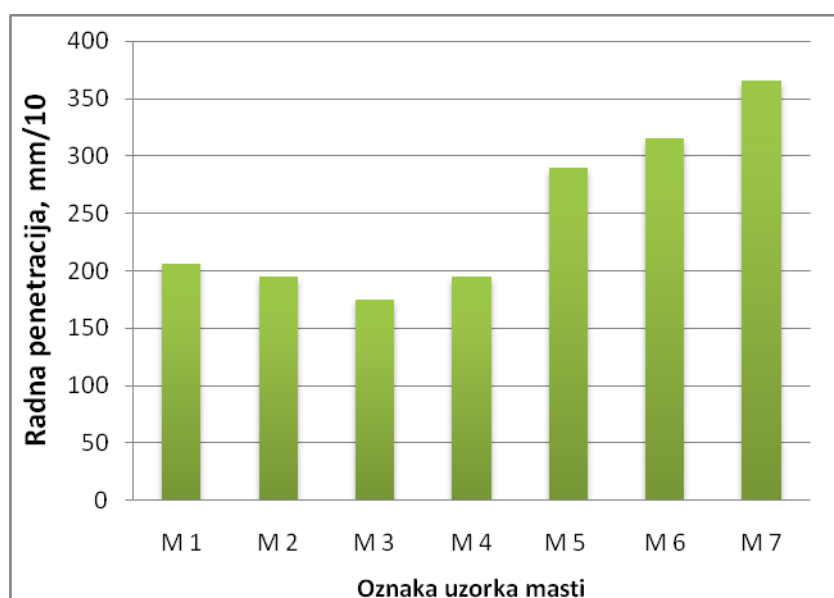
Table 5. The results of analysis of samples greases mark M1-4

Karakteristika	Metoda	M1	M2	M3	M4
Radna penetracija, mm/10	ISO 2137	308	290	270	300
Promjena penetracije nakon $10^4$ dvostrukih udara, $\Delta W$ , %	ISO 2137	4,5	5,4	5,3	5,2
NLGI klasa		1-2	2	2	2
Penetracija na $-20^\circ\text{C}$ , mm/10	ISO 2137	206	195	175	195
Tačka kapanja, $^\circ\text{C}$	ISO 2176	196	197	198	196
Korozija na bakru, 3h na $100^\circ\text{C}$ , stepen	ASTM D 130	1a	1a	1b	1a



Slika 6. Rezultati tačke kapanja uzoraka masti

Figure 6. Results of dropping point in greases samples



Slika 7. Rezultati radne penetracije uzoraka masti

Figure 7. The results of the working penetration in sample greases

Tabela 6. Rezultati analize uzoraka masti oznaka M5-7

Table 6. Results of sample greases mark M5-7 analysis

Karakteristika	Metoda	M5	M6	M7
Radna penetracija, mm/10	ISO 2137	290	315	365
Promjena penetracije nakon 10 <sup>4</sup> dvostrukih udara, ΔW, %, max.	ISO 2137	6,0	7,3	3,0
Penetracija na -20°C, mm/10	ISO 2137	205	206	233
NLGI stepen		2	1	0
Tačka kapanja, °C, min.	ISO 2176	198	196	-
Korozija na bakru, 3h na 100°C, stepen	ASTM D 130	1b	1b	1b

Pošto je ovo istraživanje vršeno u svrhu odabira baznog fluida koji će sa 8% litijum hidroksistearata dati mazivu mast koja po konzistenciji odgovara NLGI 2, odnosno koja će mast imati penetraciju na



25 °C u području od 265-295 mm/10, analizirane su samo karakteristike koje daju vrijednosti vezane za penetraciju, tačku kapanja i koroziju na bakru. Pošto je cijena naftenskih baznih ulja viša od parafinskih, rezultati ispitivanja uzoraka masti formulisanih na bazi mješavine baznih ulja mogu poslužiti i kao optimizacija formulisanja baznih fluida.

NLGI broj daje podatak o konzistentnim svojstvima masti, koja se mjere indirektnim postupcima i ta karakteristika se iskazuje kao penetracija mazivih masti. Ona predstavlja dubinu prodiranja standardnog konusa u mast, pod uticajem vlastite težine u trajanju od 5 sekundi na temperaturi od 25 °C. Vrijednost penetracije izražava se u desetim dijelovima milimetra (mm/m). U odnosu na veličinu vrijednosti penetracije, mazive masti se dijele u devet NLGI klasa. U praksi se obično koristi podatak o veličini vrijednosti penetracije nakon gnječenja masti, odnosno podvrgavanja uzorka masti sa 60 dvostrukih prolaza perforiranom pločom, u tzv. gnječilici, a dobivena vrijednost naziva se radna penetracija masti [9].

U Tabeli 7. prikazana je podjela masti prema konzistenciji i stanje masti za pripadajuću konzistenciju.

Tabela 7. Podjela mazivih u odnosu na konzistenciju  
Table 7. Classification of lubricating greases in relation to consistency

NLGI (broj) klasa	Radna penetracija na 25 °C	Stanje masti
000	445-475	tečno
00	400-430	polu-tečno
0	355-385	vrlo meko
1	310-340	vrlo meko
2	265-295	meko
3	220-250	srednje meko
4	170-205	tvrd
5	130-160	vrlo tvrd
6	85-115	tvrd

Uzorak M4 sadrži u baznom fluidu udio naftenskog baznog ulja (B5) koje je proizvedeno različitom tehnologijom proizvodnje i od nafte drugoga porijekla, nego naftensko ulje oznake (B6), čiji su rezultati analize prikazani u Tabeli 2. Bazni fluid B4 korišten u formulaciji masti M4 ima nešto višu anilinsku tačku, VGC je slična B2, a rezultati penetracije se ne razlikuju znatno. Krajnja temperatura dispergovanja sapuna je nešto viša nego kod M2, što se može pripisati višoj vrijednosti anilinske tačke, a penetracija masti M4 je ka prelasku u NLGI 1.

Rezultati penetracije masti M5 pokazuju da je mast u NLGI 2, a mast M6 je mekša, u NLGI 1. Rezultati penetracije uzoraka masti M1, M2 i M3 pokazuju da se sa povećanjem udjela naftenske baze dobivaju konzistentnije masti. Može se reći da i sa udjelom od 30 % naftenskog baznog ulja (B6) u kombinaciji sa parafinskim uljem, uzorak M2 daje penetraciju koja odgovara NLGI 2.

Uzorci masti M5 i M6, rađeni sa čisto naftenskim bazama, daju masti veće konzistencije, ali u krajnjoj primjeni mogu imati niz nedostataka, što sada nije analizirano i ne ulazi u predmet ovoga istraživanja.

Uzorak masti M7 rađen je sa čisto parafinskim baznim uljem, radi poređenja sa ostalim uzorcima. Dobiveni rezultati penetracije masti pokazuju da je mast vrlo mekana, NLGI 0, ubrzo dolazi do izdvajanja ulja, niskotemperaturne karakteristike su lošije, što su sve važne karakteristike kod primjene masti. Za postizanje NLGI 2 konzistencije potrebno je veće učešće litijum hidrosistearata.

## ZAKLJUČCI

U formulacijama mazivih masti bazni fluidi imaju najveći uticaj na kvalitet proizvoda i njegovo ponašanje u primjeni. Pojedinačno ni jedna grupa baznih ulja (parafinske ili naftenske osnove) ne može ispuniti sve zahtjeve kvaliteta gotovog proizvoda.

Kombinacijom parafinskih i naftenskih baznih ulja moguće je proizvesti bazni fluid i mazivu mast projektovanih karakteristika za određenu primjenu. Sa udjelom naftenskog ulja već od 30 %, moguće je dobiti mast koja rezultatima penetracije ulazi u NLGI-2, što je dobiveno kod uzoraka masti M2, M3 i M4, gdje su upotrijebljeni fluidi B2, B3 i B4.

Modelovanje sastava baznih fluida za određenu formulaciju mazive masti moguće je postići preko jednostavne konstante (VGC) koja povezuje dvije fizičke veličine (viskoznost i gustinu).

## LITERATURA

- [1] ASTM D288-61 (1978) Definitions of Terms relating to Petroleum (withdrawn 1980)
- [2] Mang, T., and Dresel, W., Lubricants and Lubrication, Second, Completely Revised and Extended Edition, (2007), Wiley-VCH, p. 648
- [3] Fruhman, H.: Benefits of Naphthenic Base Oils the Formulation of Industrial Lubricants and Greases, UNITI 2014.
- [4] Sera-Holm, V.: Extended Use of Modern Naphthenic Base Oils, 19<sup>th</sup> International Colloquium on tribology, TAE, Ostfildern, Germany, 2014.
- [5] ASTM D 2501, Standard Test Method for Calculation of Viscosity-Gravity Constant (VGC) of Petroleum Oils
- [6] Hans Bäckström, Nynas AB, Stockholm, Sweden, Naphthenic oils advantageous in grease making, Naphthenics magazine special issue on grease 2006
- [7] R.M.Mortier, M.F. Fox, S.T. Orszulik, Chemistry and Technology of Lubricant, 3ed., 411
- [8] Vergne, P.: Influence of grease composition on its structure and its rheological behaviour, Université de Lyon, Researts Gate
- [9] ASTM D 217-10, 2007, Standard test methods for cone penetration of lubricating grease.

## **INFLUENCE OF STRUCTURAL CHEMICAL COMPOSITION OF BASE FLUIDS ON CONSISTENCY OF LITHIUM HYDROXYSTEARATE THICKENED LUBRICATING GREASES**

Lubricating greases are semiliquid or solid lubricants that consists of thickener dispersed in base oil, with the addition of additive for improving functional characteristics. Base fluids make the main part of formulation, with participation of 75 to 95 %. Chemical composition of base fluid and its interaction with thickener and other components have a great impact on functional characteristics of lubricating grease. Consistency, i.e. higher hardness of greas depends primarily of microstructure of used metallic soap, in this case of lithium hydroxystearate and the mechanism of crosslinking with base fluid. Studying the impact of base fluid's chemical structure on consistency and other applicative characteristics of grease was done on laboratory models of base fluids, that were prepared by mixing the paraffinic and napthenic mineral oils in various ratios. Based on determination of standard chemical-physical and functional characteristics of laboratory prepared grease samples, optimal relations of basic hydrocarbon groups in mixture of base fluids was determined, that gives lubricating grease of corresponding consistency, with good oxidation resistance and good low temperature characteristics. Given values of penetration determine their application.

Keywords: lubricating grease, thickener, base oil, grease consistency

## **BIOTECHNOLOGY**

## EFFICIENCY OF DIFFERENT METHODS ON DETECTION OF *Giardia duodenalis*

### Professional paper

Erjona Abazaj\*; Valbona Gjoni; Brunilda Hysaj; Ela Ali; Oltiana Petri; Aida Demo; Shpetim Qyra, Silva Bino

Institute Of Publik Health, Tirana, Albania  
Corresponding author: abazajerjona@gmail.com

*Giardia duodenalis* is the major species found in mammals, and the only species known to cause illness in humans that occurs worldwide, and is particularly common in warm climates. The aim of this study was to compare different methods for detection of pathogenic protozoan *G duodenalis* in stool samples. Over one year (September 2013-August 2014) we have examined 115 patients hospitalized in hospital with problems in gastrointestinal tract. Stool samples were examined using classic microscopy examination and antigen detection ELISA methods. SPSS version 19 was used for calculation of data. The average year was 6.66 and the minimum age was 3 months old and maximum 15 years old. Based to the data 53.04% were female and 46.95% male. The prevalence of *G duodenalis* resulted 12.17% by microscopy and by ELISA method the prevalence resulted 20.87%. Also about 44 samples are considered as equivocal by ELISA test. This high result of equivocal test to patients maybe were as result of the cross reaction between protozoa parasites. Depended of the methods that we have used the male were the most contaminated sex.

Conclusion In our country there were no data about the prevalence of this infection in all population. So it is the necessity of screening a large number of stool specimens for detection of *G duodenalis* and also the treatment of infected people as well as improving sanitation and supplying treated water will lower the infection rates.

Key words: *G duodenalis*, pediatric ages, ELISA test, classic microscopy test

## INTRODUCTION

**Giardia** holds a special place in the science of parasitic protozoology because the parasite **Giardia duodenalis**, also known as **G. lamblia** or **G. intestinalis**, was the first parasitic protozoan of humans seen by Antonie van Leeuwenhoek in 1681 (1, 2). *G. duodenalis* is the major species found in mammals, and the only species known to cause illness in humans that occurs worldwide (3-6), and is particularly common in warm climates (7). Transmission of the cyst, and the disease, occurs mainly by the feco-oral route (8, 9). The prevalence of *G. duodenalis* ranges from 2-7% in industrialized countries and 20-60% in developing countries (10). Diagnosis largely depends on direct stool sample examination, however, rapid copro-antigen detection kits and molecular techniques are being increasingly used (11, 12). The aim of this study was to compare different methods for detection of pathogenic protozoan *G duodenalis* in stool samples.

## MATERIALS AND METHODS

Over one year (September 2013-August 2014) we have examined 115 patients hospitalized in hospital with problems in gastrointestinal tract. Stool samples were collected from boys and girls aged 3months until 15 years. With assistance of children parents and nurses, a fresh specimen was

collected from each child into a plastic container. The fresh stool samples were taken immediately to the laboratory of Parasitology in Institute of Public Health.

**Firstly**, stool samples were examined macroscopically. This was done for colour, consistency and to ensure that they do not have gross parasitic stages (adult worms, larvae and/or segments of tapeworms). After that they were examined microscopically by wet mount preparations, followed by the formol-ethyl acetate 10% concentration method (13).

Finally, detection of **G. lamblia** antigen in all stool samples was done by using RIDASCREEN® Giardia ELISA test. RIDA® Quick Giardia test (R-Biopharm AG, Darmstadt, Germany) is an enzyme immunoassay based on the detection of antigens of **G. lamblia** cysts and trophozoites in stool specimen. SPSS version 19 was used for calculation of data.

## RESULTS

The average year was 6.66 and the minimum age was 3 months old and maximum 15 years old. Based to the data 53.04% were female and 46.95% male (Figure 1).

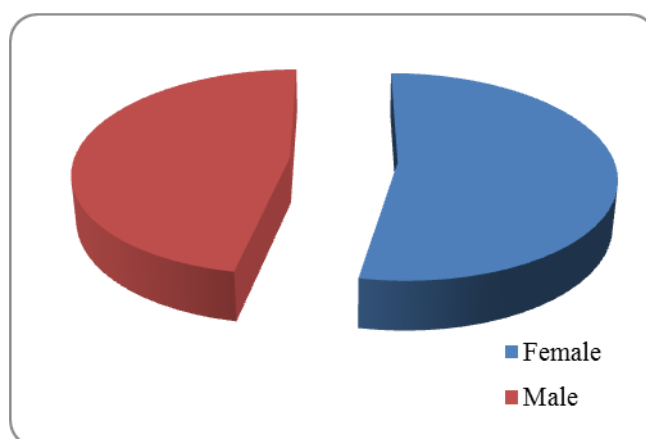


Figure 1. Distrubution of cases according to sex

In figure 2 we have presented the positivity of cases based to the methods used for examination of all cases. 12.17% of cases have been resulted positive by microscopy methods and 20.87% by ELISA methods.

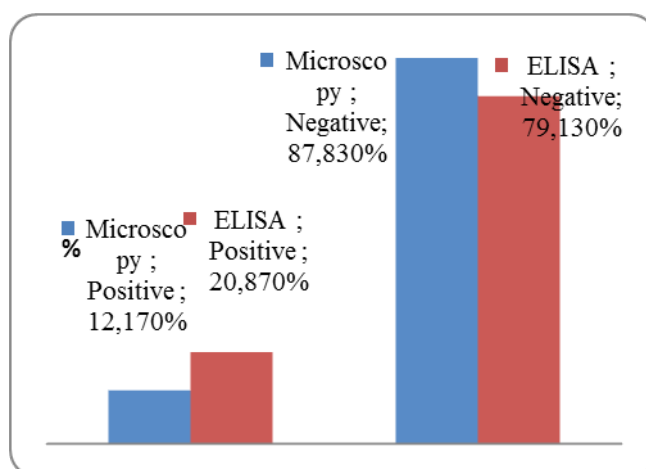


Figure 2. Positivity of cases with Microscopy and ELISA methods

Table below present the comparison of efficacy of ELISA test and microscopy

Table 1. Comparison of efficacy of ELISA test according to microscopy methods as gold standard

ELISA	Microscopy		Number of samples tested	Sensitivity of ELISA (%)	Specificity of ELISA (%)	Positive Predictive Value of ELISA (%)	Negative Predictive of ELISA (%)
	Positive	Negative					
Positive	14	10	24	100% [76.84% to 100%]	90.1% [82.54% to 95.15%]	58.33% [36.64% to 77.89%]	100% [96.03% to 100%]
Negative	0	91	91				
Total number	14	101	115				

## DISCUSSION

Giardiasis is a common gastrointestinal parasitic infection associated with diarrhea, stomach cramps, upset stomach, and excessive gas and particularly in children leading to malnutrition and stunted growth of the affected child. Laboratory diagnosis is frequently based on detection of cysts and trophozoites of the parasite by direct wet mount microscopy (14). The conventional microscopy of three stool samples mention as “gold standard” to diagnose infections caused by *G. duodenalis*, but its sensitivity is found to be low (50-70%) even after multiple examinations (15). Another method of diagnosis that is commonly used as a screening tool is antigen assay of stool samples. Diagnosis largely depends on direct stool sample examination, however, rapid copro-antigen detection kits and molecular techniques are being increasingly used (16, 17).

The prevalence of *G. duodenalis* in our study resulted 12.17% by microscopy and by ELISA test the prevalence resulted 20.87%. Also about 44 samples are considered as equivocal by ELISA test. This high result of equivocal test to patients maybe were as result of the cross reaction between protozoa parasites. Multiple studies have evaluated the sensitivities and specificities of the available kits and found overall similar performance levels for EIA- methods (sensitivity, >90%; specificity, >95% (18-20).

The result taken in our study by RIDASCREEN Giardia (ELISA) test was far better than direct wet mount microscopy. The sensitivity and specificity of ELISA test in comparison with microscopy was found to be 100% CI 95% [76.84% to 100%] and 90.1% CI 95% [82.54% to 95.15%] respectively. Stool antigen enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) may be helpful in cases were examination with microscope concentration methods are negative but patients have consistent symptoms and giardiasis is still suspected.

## CONCLUSION

In our country there were no data about the prevalence of this infection in all population. So it is the necessity of screening a large number of stool specimens for detection of *G. duodenalis* and also the treatment of infected people as well as improving sanitation and supplying treated water will lower the infection rates.

## REFERENCE

1. Dobell, C. 1932. *Antony van Leeuwenhoek and his “little animals”*. John Bale Sons and Danielsson, London, United Kingdom. (Also in a 1960 paperback unabridged edition published by Dover Publications, New York, N.Y).
2. Kean, B. H., K. E. Mott, and A. J. Russell (ed). 1978. Tropical medicine and parasitology: classic investigations. Cornell University Press, Ithaca, N.Y.

3. Daly ER, Roy SJ, Blaney DD, et al. Outbreak of giardiasis associated with a community drinking-water source. **Epidemiol Infect.** 2010 Apr. 138(4):491-500. [MEDLINE].
4. Robertson L, Gjerde B, Hansen EF, Stachurska-Hagen T. A water contamination incident in Oslo, Norway during October 2007; a basis for discussion of boil-water notices and the potential for post-treatment contamination of drinking water supplies. **J Water Health.** 2009 Mar. 7(1):55-66. [MEDLINE].
5. Eisenstein L, Bodager D, Ginzi D. Outbreak of giardiasis and cryptosporidiosis associated with a neighborhood interactive water fountain--Florida, 2006. **J Environ Health.** 2008 Oct. 71(3):18-22; quiz 49-50. [MEDLINE].
6. Nishi L, Baesso ML, Santana RG, Fregadolli P, Falavigna DL, Falavigna-Guilherme AL. Investigation of *Cryptosporidium* spp. and *Giardia* spp. in a public water-treatment system. **Zoonoses Public Health.** 2009 Jun. 56(5):221-8. [MEDLINE].
7. The center for Food Security and Public Health. Giardiasis. 2012. <http://www.cfsph.iastate.edu/Factsheets/pdfs/giardiasis.pdf>
8. L. Savioli, H. Smith, A. Thompson. 2006. **Giardia** and **Cryptosporidium** join the 'Neglected Diseases Initiative'. *Trends Parasitol.* 22 pp. 203–208.
9. B.J. Ford. 2005. The Discovery of **Giardia**. *Microscope*, 53 pp. 147–153.
10. Thomson RCA et al. 1990. Genetic variation in *Giardia*, Kunstler 1882: taxonomic and epidemiological significance. *Protozoology abstracts*, 14: 1-28.
11. S. Selim, N. Nassef, S. Sharaf, G. Badra, D. Abdel-Atty. Copro-antigen detection versus direct methods for the diagnosis of **Giardia lamblia** in patients from the National Liver Institute. *J Egypt Soc Parasitol.*, 39 (2009), pp. 575–583.
12. D. Stark, S.E. Al-Qassab, J.L. Barratt, K. Stanley, T. Roberts, D. Marriott, J. Harkness, J.T. Ellis. Evaluation of multiplex tandem real-time PCR for detection of **Cryptosporidium** spp., **Dientamoeba fragilis**, **Entamoeba histolytica**, and **Giardia intestinalis** in clinical stool samples. *J Clin Microbiol.*, 49 (2011), pp. 257–262. FULL TEXT VIA CROSSREF
13. Villacorta, J.E. Peeters. Efficacy of halofuginone lactate against **Giardia** in calves. *Antimicrob Agents Chemother.*, 35 (1991), pp. 283–287. FULL TEXT VIA CROSSREF
14. NOOR JAHAN, RAZIA KHATOON, SIRAJ AHMAD. 2014. A Comparison of Microscopy and Enzyme Linked Immunosorbent Assay for Diagnosis of **Giardia lamblia** in Human Faecal Specimens *J CLIN DIAGN RES.* V.8(11); 2014 NOV. PMC4290233
15. A Barazesh, J Majidi, E Fallah, R Jamali, J Abdolalizade, R Gholikhani. Designing of enzyme linked immunosorbent assay (ELISA) kit for diagnosis copro-antigens of **Giardia lamblia**. *Afri J Biotechnol.* 2010;9(31):5025–27.
16. S. Selim, N. Nassef, S. Sharaf, G. Badra, D. Abdel-Atty. Copro-antigen detection versus direct methods for the diagnosis of *Giardia lamblia* in patients from the National Liver Institute. *J Egypt Soc Parasitol.*, 39 (2009), pp. 575
17. D. Stark, S.E. Al-Qassab, J.L. Barratt, K. Stanley, T. Roberts, D. Marriott, J. Harkness, J.T. Ellis. Evaluation of multiplex tandem real-time PCR for detection of *Cryptosporidium* spp, *Dientamoeba fragilis*, *Entamoeba histolytica*, and *Giardia intestinalis* in clinical stool samples. *J Clin Microbiol.*, 49 (2011), pp. 257–262
18. Garcia LS, Shimizu RY. *Giardia lamblia* and *Cryptosporidium parvum* in human fecal specimens. *J Clin Microbiol.* 1997 Jun; 35(6):1526-9. [PUBMED] [REF LIST]
19. AT Al-Saeed, SH Issa. Detection of **Giardia lamblia** antigen in stool specimens using enzyme-linked immunosorbent assay. *Eastern Mediterranean Health Journal.* 2010;16(4):362–64. [PUBMED]
20. B Chakarova. Comparative evaluation of the diagnostic methods for detection of *Giardia intestinalis* in human fecal samples. *Trakia Journal of Sciences.* 2010;8(S2):174–79.



## PREVALENCE OF *Enterobius vermicularis* AMONG PRESCHOOL CHILDREN WITH TWO METHODS

### Preliminary communications

Erjona Abazaj<sup>1\*</sup>; Valbona Gjoni<sup>1</sup>; Brunilda Hysaj<sup>1</sup>; Ela Ali<sup>1</sup>; Oltiana Petri<sup>1</sup>; Aida Demo<sup>1</sup>; Ridivana Mediu<sup>2</sup>; Shpëtim Qyra<sup>1</sup>; Silva Bino<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Public Health, Tirana, Albania

<sup>2</sup>Faculty of Applied Science in University College LOGOS, Tirana, Albania

Corresponding author: abazajerjona@gmail.com

**Introduction:** Pinworm is a cosmopolitan parasite with particularly high prevalence in countries with a temperate climate. It is estimated that approximately 200 million people are infected internationally. We assessed the prevalence of *Enterobius vermicularis* infection and also we have investigated epidemiological data on pinworm infection among 230 preschool and primary school age children between January 2009 and December 2010.

**Methods:** We have used two methods for diagnosis of *E. vermicularis*. The first one method was fecal concentration by Formalin-Ether 10% and second one was *Graham's* cellulose adhesive tape *method* from the skin in perianal region.

**Results:** Overall samples prevalence of infection with the first method resulted 5.2% (12) and with second method was 9.13 % (21) without any correlation between two methods OR 1.82 [0.87-3.8] with p=0.1. The most prevalent group ages contaminated with *E. vermicularis* was 4-7 years old. There was found a significant level between prevalence of infection and sex and age and some of epidemiological data like socio-economic level, number of children in the house etc with p < 0.05.

**Conclusion:** The prevalence of this infection was higher in *Graham's* cellulose adhesive tape compared to Formalin-Ether method without any significant level between them.

**Key words:** *E. Vermicularis*, preschool, *Graham's* cellulose adhesive tape, Formalin-Ether

## INTRODUCTION

Enterobiasis is a nematode infection caused by the pinworm, *Enterobius vermicularis* (1). Pinworm is a cosmopolitan parasite with particularly high prevalence in countries with a temperate climate (2). Prevalence of this infection is mainly related to public health and personal hygiene (3) and is estimated that approximately 200 million people are infected internationally (4, 5). This parasite as infection is transmission through direct contact, so can affect people of any age, but is most common among children ages 5-14 and particularly affects those in the daycares setting (5). This parasite is one of the most factors lead to malnutrition and growth retardation among children (6).

## MATERIAL AND METHODS

We have used two methods for diagnosis of *E. vermicularis*. The first one method was fecal concentration by Formalin-Ether 10% and second one was *Graham's* cellulose adhesive tape *method* from the skin in perianal region. Every parents were instructed how to collect the feaces for the first test and also how to place the Graham's cellulose adhesive tape in perianal region in order to collect the specimen for laboratory diagnosis (second test). The best time to perform this test is at night or as soon as the child wakes up in the morning, before having a bowel or taking a bath or

shower. The *E. vermicularis* eggs will stick to the cellulose adhesive tape and then be placed on slide to see after that in a microscope. The eggs with this test will be clearly visible. A standardized questioner was provided to the parents of each child. For all data analyses we have performed software SPSS version 19.

## RESULTS

We have examined 230 preschool and primary school age children between January 2009 and December 2010. Overall samples prevalence of infection with the first method resulted 5.2% (12 cases) and with second method was 9.13 % (21 cases) without any correlation between two methods OR 1.82 [0.87-3.8] with  $p=0.1$ .

Table 1. Distribution of positivity infection among children according to age groups and sex with two methods

Characters	Investigated children infected with pinworm by fecal concentration (Formalin-Ether)		Investigated children infected with pinworm by <i>Graham's</i> cellulose adhesive tape method	
	Negative	Positive	Negative	Positive
Age groups (years): $P>0.05$				
2-4	18	2	17	3
5-7	52	6	46	12
8-10	99	3	99	3
11-15	49	1	47	3
Gender : $P<0.0001$				
Male	187	7	182	12
Female	31	5	22	9

The most prevalent group ages contaminated with *E. vermicularis* was 4-7 years old. There was found a significant level between prevalence of infection and sex and age and some of epidemiological data like socio-economic level, number of children in the house etc with  $p < 0.05$ .

Table 2. The positivity (with two methods) of pinworm according to the data of standardized questioner

Data	Negative	Positive	Odds Ratio	<i>p</i> value
<b>Residential</b>				
Flat	20	3	Reference	
Apartment	121	8	2.26 [0.55-9.25]	0.25
Private residence	43	11	0.58 [0.14-2.33]	0.44
Others	13	11	0.17 [0.04-0.75]	$< 0.0001$
<b>Thumb sucking</b>				
No	93	12	Reference	
Yes	104	21	0.63 [0.29-	0.24

			1.36]	
<b><i>Hand washing before eating and after playing</i></b>				
Yes	121	11	Reference	
No	76	22	0.31 [0.14-0.68]	0.0035
<b><i>Scratching around the anus</i></b>				
No	100	9	Reference	
Yes	97	24	0.36 [0.16-0.82]	0.015
<b><i>Number of children in the house</i></b>				
1	27	7	Reference	
2-3	110	15	1.9 [0.70-5.12]	0.2
More than 3	60	11	1.4 [0.49-4.04]	0.05
<b><i>Mother education status</i></b>				
Illiterate or incomplete primary	24	8	0.54 [0.14-2.06]	0.37
Complete primary or secondary	53	14	0.68 [0.20-2.32]	0.54
High School	98	7	2.54 [0.68-9.45]	0.16
University	22	4	Reference	
<b><i>Monthly income of household</i></b>				
< 300 euro	59	16	0.65 [0.21-1.97]	0.45
>300-600 euro	110	12	1.63 [0.53-5.03]	0.38
>600 euro	28	5	Reference	

## DISCUSSION

Pinworm generally is considered to be a nuisance rather than a fatal diseases and the level of morbidity is associated particularly in children. This study found that the prevalence of pinworm infection in the children was 14.34% with two methods (5.2% with formalin ether 10% method and 9.13 with *Graham's* cellulose adhesive tape *method*). ***Significant statistics level was observed in the sex variable. The boys were 7.58 higher in risk compared to female for CI 95% [3.23-17.76] p value resulted to be < 0.0001. This high risk maybe consist in the fact that the boys plays in the***

*different place with the girl and the contamination may be as cause of contamination environment with pinworm.*

*The prevalence of infection was higher in the younger group 2-4 years old and 5-7 years old (11.1% and 11.53% respectively), for 8-10 years old only 3% and for children 11-15 years old this prevalence resulted to be approximately 2%. This higher prevalence in the younger group maybe consists with the fact that the younger children may be less self aware and also cannot be able to self-manage.*

*About the other factor risk associated with this infection we have found a significant level for children that live in other residential house for  $p$  value  $< 0.0001$ , for the children that not washing hand before eating and after playing for  $p$  value 0.035 and also for children that scratching around anus for  $p$  value 0.015.*

## CONCLUSION

In our study we assessed the prevalence of **E vermicularis** infection and also we have identified some epidemiological data that are more significant on pinworm infection.

The prevalence of this infection was higher in **Graham's** cellulose adhesive tape compared to Formalin-Ether method without any significant level between them. This infection is still an important health problem in children of our country. The strategies for screening and prevention of intestinal helminth infection should be implemented immediately specially in the younger children.

## REFERENCE

1. Kim DH, Yu HS. 2014. Effect of a one-off educational session about enterobiasis on knowledge, preventative practices, and infection rates among schoolchildren in South Korea. PLoS One, 9(11), e112149.
2. S.E. Lee, J.H. Lee, J.W. Ju, *et al.* Prevalence of *Enterobius vermicularis* among preschool children in Gimhae-si, Gyeongsangnam-do, Korea. Korean J Parasitol, 49 (2) (2011), pp. 183–185.
3. H.M. Li, C.H. Zhou, Z.S. Li, *et al.* Risk factors for *Enterobius vermicularis* infection in children in Gaozhou, Guangdong, China. Infected Disease Poverty, 4 (2015), p. 28
4. Kenneth J. Ryan, C. George Ray. Sherris Medical Microbiology, Sixth Edition. Copyright © 2014 by McGraw-Hill Education, Inc. ISBN 9780-0-7-181821-6
5. Gale Encyclopedia of Medicine, 3rd ed. | 2006 | Cherath, Lata. COPYRIGHT 2006 Thomson Gale. <http://www.encyclopedia.com/topic/Enterobiasis.aspx>
6. C.J. Kucik, G.L. Martin, B.V. Sortor. Common intestinal parasites. Am Fam Physician, 69 (5) (2004), pp. 1161–1168. View Record in Scopus.

## UTICAJ RAZLIČITIH POSTUPAKA OBRADE SUPSTRATA NA PROIZVODNJU VINA OD RIŽE

Naučni rad

Aleksandar Savić<sup>\*1</sup>, Nataša Božić<sup>1</sup>, Dijana Maletić<sup>1</sup>, Vera Simić<sup>1</sup>, Ljubinka Momić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, e-mail: aleksandar.savic@unibl.rs, natasabožic20@icloud.com, maletic.dijana93@hotmail.com, simicvera@hotmail.com, ljubinka116@gmail.com

Proizvodnja šećera i šećernih sirupa iz hidrolizata riže je povećana u zadnje vrijeme. Ovaj sirup se koristi u proizvodnji hrane, a može se koristiti i kao izvor fermentabilnih šećera za proizvodnju različitih alkoholnih pića (rakija od riže, vino od riže itd.). Da bi se mogla proizvesti ova pića, potrebno je odabrati kvalitetnu sirovinu, provesti hidrolizu i fermentaciju na adekvatan način. Cilj ovog rada je dobijanje rižinog vina od tri vrste riže: slatke ("glutinous") riže i riža okruglog i dugog zrna, koje su podvrgnute hidrolizi i ošećerenju pomoću komercijalnih enzimskih preparata Termamyl, Dextrozyme i Fungamyl ili uz dodatak komercijalne starter kulture za proizvodnju rižinog vina pod nazivom „yeast balls“. Primijenjeni postupci hidrolize su uticali na brzinu hidrolize i sadržaj suve materije u dobijenim hidrolizatima. Različiti tretmani nastalih hidrolizata su uticali na brzinu alkoholne fermentacije vina od riže, na količinu nastalog alkohola kao i na neke druge parametre kvaliteta dobijenog vina.

Ključne riječi: riža, hidroliza, rižino vino

### UVOD

Riža (pirinač) (*Oryza sativa*) je jednogodišnja biljka iz porodice trava, porijeklom iz jugoistočne Azije. Osnovni sastojci zrna riže su: ugljeni hidrati (70-85%), voda (13%), bjelančevine (5-10%), masti (1-2,5%). Uz to je bogata i vitaminima E, B1, B2, B6 i mineralnim materijama. Riža sadrži najviše skroba (oko 75%), koji je najkvalitetniji od svih skrobova, ali ga je najteže izolovati, jer su zrna jako sitna i slijepljena [1]. Postoji nekoliko hiljada sorti riže koje se međusobno razlikuju po boji, aromi i veličini zrna. Glavna razlika između pojedinih vrsta riže je u veličini zrna, to jest zrno može biti dugo, srednje i kratko [2].

Postoje četiri osnovna tipa riže na tržištu: "Indica", "Japonica", "aromatic" i "glutinous". "Indica" riža je dominantna vrsta na koju otpada gotovo 80 odsto svjetske trgovine riže. Riže dugog i srednje dugog zrna spadaju u ovu grupu. "Japonica" riža, na koju otpada više od 10 odsto svjetske trgovine riže, ima više zaokruženo zrno od "Indica" vrste. Aromatične ("aromatic") riže čine skoro 10 odsto globalne trgovine riže i još se nazivaju mirisnim rižama, dok je "glutinous" riža ljepljiva (eng. sticky) vrsta riže i još se naziva slatka (eng. sweet) riža [3].

"Glutinous" riža (*Oryza sativa* var. *glutinosa*) je vrsta riže koja uglavnom raste u jugoistočnoj i istočnoj Aziji, ima vrlo nizak sadržaj amiloze (<5%), ili je uopštene nema, ali sadrži visoki sadržaj amilopektina i veoma se mnogo slijepljuje prilikom kuvanja [4]. Zove se "glutinous", jer nakon kuvanja liči na ljepljivu zbijenu masu, ali ne sadrži gluten. Uopšteno gledajući amilozni sadržaj kod riža se kreće od 0-2% kod "glutinous" vrste, 20-25% kod obične riže i preko 30% kod riža sa vrlo visokim sadržajem amiloze.

Proizvodnja rižinog vina može da se obavlja na tradicionalni način (u zemljama jugoistočne Azije), gdje se ošećerenje skroba i provođenje alkoholne fermentacije obavlja uz korištenje starter kultura (KOJI smjesa, Bubod, Nuruk itd.) ili da se ošećerenje skroba obavi pomoću komercijalnih enzimskih preparata, a naknadna alkoholna fermentacija uz dodatak kvasaca (komercijalni način).

Za proizvodnju alkoholnih pića od riže najčešće se koriste oljuštena zrna riže, uključujući cijela ili lomljena zrna, “glutinous” riža i ljubičasta “glutinous” riža. Riža, sastavljena od molekula amiloze i amilopektina međusobno povezanih vodoničnim vezama [5,6] se prvo natopi za hidrataciju i omekšavanje granula skroba prije želatinizacije ili se pari kuvanjem što čini skrob dostupnijim enzimskoj hidrolizi [7].

Dvije najbitnije faze u proizvodnji vina od riže su saharifikacija skroba i alkoholna fermentacija [8]. Starteri za proizvodnju rižinog vina obično uključuju micelijume gljiva, kvasce i bakterije, ali su micelijumi gljiva i kvasci najvažniji, jer su od ključnog značaja za razgradnju skroba i alkoholnu fermentaciju [9]. Plijesni vrše saharifikaciju rižinog skroba i tako nastali šećer se fermentiše u alkohol od strane kvasaca i kvalitet gotovih proizvoda uglavnom zavisi od aktivnosti ovih mikroorganizama [10].

Glavne plijesni u tradicionalnim starter kulturama za proizvodnju rižinog vina su *Amylomyces rouxii*, *Rhizopus* spp. i *Mucor* spp., a najčešće prisutni kvasci su *Saccharomyces cerevisiae*, *Saccharomyces sake*, *Hansenula* spp., *Endomycopsis fibuligera* i *Candida* spp. Plijesni proizvode  $\alpha$ -amilaze i amiloglukozidaze koji hidrolizuju skrob u dekstrine i maltozu ali uglavnom u glukozu [11-13]. Komercijalni preparat “Yeast balls” – Xiaogu je starter kultura koja se u istočnoj Aziji koristi za dobijanje rižinog vina. To su uglavnom male kocke ili kuglice (mase 10-100 g) dobijene od rižinog tijesta inkubiranog kratko vrijeme, obično samo nekoliko dana. Na zapadu se ovaj preparat zove Chinese ili Shanghai “yeast balls” [14].

Enzimi, poznati pod zajedničkim imenom amilaze, koji spadaju u grupu hidrolaza katalizuju hidrolitičku razgradnju skroba i veoma su široko raspostranjeni u prirodi. Amilaze se koriste u mnogim industrijskim granama za pretvaranje skroba u različite prehrambene proizvode, a takođe, i u mnogobrojne tehničke produkte, kao što su npr. modifikovani skrobovi [1]. Komercijalni enzimi koji se upotrebljavaju za industrijsku hidrolizu skroba najčešće potiču iz bakterijskih sojeva *Bacillus amyloliquefaciens* i *Bacillus licheniformis*. Među njima najstabilnija je amilaza iz bakterijskog soja *Bacillus licheniformis* pod nazivom Termamyl. Termamyl može izdržati temperature i do 110°C i naziva se još i likveficirana amilaza ili bakterijska termička  $\alpha$ -amilaza. Najviše se upotrebljava jer ima veliku toleranciju prema visokim temperaturama.

Glukoamilaze se široko zastupljene u mikroorganizmima, biljkama, gljivama, i to su i najveći izvori ovih enzima [15]. Ova amilaza pod nazivom Dextrozyme ima optimalni pH interval između 4.0-5.0 i temperaturni interval između 50-60°C. Iako ovaj enzim ima sposobnost da raskida i  $\alpha$ -1,6 glukozidne veze u razgranatim molekulima, ona ipak nije u stanju da izvrši potpunu hidrolizu skroba. Međutim, ako je pored glukoamilaze prisutna i  $\alpha$ -amilaza, tada će skrob biti u potpunosti razgrađen. Fungalna  $\alpha$ -amilaza (preparat Fungamyl) se dobija iz *Aspergillus niger* i razlikuje se od bakterijskih enzima u tome što je ona relativno visoko senzitivna i većinom daje maltozu i ostale oligomere [16]. Ovaj enzim se koristi prilikom proizvodnje maltoznih sirupa i cijepa samo 1,4- $\alpha$  veze i daje kao glavni proizvod maltozu, pri čemu je pH interval između 5-6, a temperatura iznosi 50-60°C [1].

Izbor sirovine ima važnu ulogu u proizvodnji vina dobrog kvaliteta. Upotreba različitih starter kultura sa različitim mikrobnim sadržajem i vrsta riže utiču na ukus i aromu proizvedenog vina.

Tako npr. razni sojevi *Saccharomices cerevisiae* daju vina sa različitim organoleptičkim svojstvima [17]. Sa druge strane različite vrste riže utiču različito na količinu i kvalitet vina. Tako je npr. "glutinous" riža bogat izvor skroba, proteina i raznih mikroelemenata, koji omogućavaju mikroorganizmima da tokom procesa fermentacije proizvedu više vina [18]. Takođe na ukus i kvalitet proizvedenog vina može uticati tehnologija proizvodnje u zavisnosti od raspoloživosti sirovina i starter kultura. Vina od riže mogu biti jednostavna (Thai rižino vino) ili veoma kompleksna (japanski sake) [10].

Cilj ovog rada je dobijanje rižinog vina od tri vrste riže: slatke ("glutinous") riže i riža okruglog i dugog zrna, koje su podvrgnute hidrolizi i ošećerenju pomoću komercijalnih enzimskih preparata Termamyl, Dextrozyme i Fungamyl ili uz dodatak komercijalne starter kulture za proizvodnju rižinog vina pod nazivom „yeast balls“.

## MATERIJAL I METODE RADA

U cilju praćenja procesa proizvodnje rižinog vina postavljeno je 5 eksperimenata sa oznakama 1-5. Za eksperimente 1-2 korištena je riža okruglog zrna (proizvođač „Fructa Trade – Tomico“, Derventa); za eksperimente 3-4 korištena je riža dugog zrna (proizvođač „Fructa Trade – Tomico“, Derventa); a za eksperiment 5 korištena je "glutinous" riža (proizvođač CJ Foods, Fullerton, CA, USA).

Proces proizvodnje vina od riže, obavljen je u nekoliko faza:

dobijanje rižinog brašna (za eksperimente 1-4);  
hidroliza skroba, filtracija i fermentacija dobijenih hidrolizata  
analiza vina od riže.

### Dobijanje rižinog brašna

Nakon mljevenja riža dugog i okruglog zrna dobijeno je rižino brašno. Sadržaj proteina u brašnu od riže okruglog zrna iznosio je 7,04%, a sadržaj skroba 76,14%; kod riže dugog zrna sadržaj proteina 7,04, a skroba 78,66%. Kod "glutinous" riže, koja nije podvrgnuta postupku mljevenja, već je primijenjen tradicionalni postupak pripreme supstrata, sadržaj proteina u cijelom zrnu je iznosio 6.77g, a sadržaj skroba 82,2%. Mjerenje sadržaja proteina vršeno je metodom po Kjeldahl-u [19], a sadržaj skroba metodom po Ewers-u [20].

### Hidroliza skroba, filtracija i fermentacija dobijenih hidrolizata

U cilju dobijanja rižinih hidrolizata u eksperimentima 1-4, korišteni su slijedeći komercijalni enzimski preparati: termostabilna bakterijska  $\alpha$ -amilaza Termamyl 120L, glukoamilaza Dextrozyme GA i fungalna  $\alpha$ -amilaza Fungamyl. Svi navedeni preparati su proizvodi kompanije Novozymes, Denmark i korišteni su u količinama preporučenim od strane proizvođača. U eksperimentu 5 korištena je komercijalna starter kultura za proizvodnju rižinog vina pod nazivom „yeast balls“ (proizvođač Tai Loong Hong Marine Products Ltd., China).

### Eksperiment 1

Rižina suspenzija je pripremljena tako što su rižino brašno i destilovana voda pomiješani u odnosu 1:4. U suspenziju je dodano 70 ppm  $\text{CaCl}_2$ , korigovana joj je pH vrijednosti do pH=6 sa 1M HCl i

dodan je Termamyl 120L. Nakon dodavanja enzimskog preparata, vršeno je kuvanje suspenzije na temperaturi od 90 do 95 °C oko 1 sat. Poslije završenog kuvanja, skrobna suspenzija je ohlađena do temperature 60-65 °C, korigovana je pH vrijednosti na 4,3-4,8, dodan je Dextrozyme GA i vršeno je kuvanje na ovoj temperaturi do ošećerenja skroba. Ovaj process je ekomičan i naziva se enzimsko dvostepena hladna hidroliza [21]. Ošećerenje je trajalo ukupno 1 sat i 15 minuta do postizanja sadržaja suve materije (izmjerene refraktometrom) 22,7%. Ukupna dužina trajanja procesa hidrolize bila je 2 sata i 15 minuta.

## Eksperiment 2

Rižina suspenzija je pripremljena tako što su rižino brašno i destilovana voda pomiješani u odnosu 1:4. Suspenzija je nakon korekcije pH vrijednosti na 4-4,5 sa 1M HCl kuvana 30 minuta na temperaturi 60 °C. Nakon toga dodano je 70 ppm CaCl<sub>2</sub> i Termamyl 120L i Fungamyl (u odnosu 1:1), nakon čega je suspenzija 1 sat kuvana na temperaturi od 90 do 95 °C. Nakon toga izvršeno je hlađenje suspenzije na temperaturu od 60 do 65 °C, dodan je Dextrozyme GA i vršeno je kuvanje na ovoj temperaturi do ošećerenja skroba. Proces ošećerenja je trajao 3 sata i 50 minuta i izmjerena je suva materija (refraktometrom) koja je iznosila 17,8%. Ukupna dužina trajanja ovog eksperimenta bila je 5 sati i 20 minuta.

## Eksperiment 3

Rižina suspenzija je pripremljena tako što su rižino brašno i destilovana voda pomiješani u odnosu 1:2. U smjesu je nakon dodatka 70 ppm CaCl<sub>2</sub> dodan Termamyl 120L. Smjesa je zagrijavana 30 min. na 60 °C, a nakon toga je zagrijavana još 30 min. na 95 °C. Nakon hlađenja suspenzije na temperaturu 60-65° C dodan je Dextrozyme GA i vršeno je kuvanje na ovoj temperaturi do ošećerenja skroba. Ošećerenje je izvršeno za 3h. Suva materija izmjerena nakon ošećerenja (mjerena refraktometrom) bila je 21,48%.

## Eksperiment 4

Rižina suspenzija je pripremljena tako što su rižino brašno i destilovana voda pomiješani u odnosu 1:2. U smjesu je nakon dodatka 70 ppm CaCl<sub>2</sub> dodan Termamyl 120L. Nakon toga je suspenzija kuvana u autoklavu 50 minuta (15 minuta na 120°C). Nakon kuvanja u autoklavu i hlađenja suspenzije na temperaturu 60-65° dodana je smjesa preparata Dextrozyme GA i Termamyl 120L (u odnosu 3:1) i vršeno je kuvanje na ovoj temperaturi do ošećerenja skroba. Ošećerenje je završeno nakon 2h i 45 min. Suva materija izmjerena nakon ošećerenja (mjerena refraktometrom) bila je 22,64%.

Metodom cijedenja ili filtracije kod eksperimenata 1-4 izvršeno je odvajanje čvrstog dijela (tropa) od tečnog dijela (hidrolizata). Pripremljeni hidrolizati su sipani u boce za fermentaciju sa vrenjačama, u količini od 170-200 ml po boci, i za svaki eksperiment pripremljeni su uzorci (hidrolizati) sa i bez dodatka hraniva za kvasac i mliječne kiseline. U uzorke sa oznakom A dodavano je po 0,02 g hraniva za kvasac „VitaFerm® Ultra F3“ (proizvođač Erbslöh Geisenheim AG, Geisenheim, Germany) i 0,4-0,5 ml mliječne kiseline (80%-tne), dok u uzorke sa oznakom B nije ništa dodavano. U svaku bocu je potom dodano po 10 ml, prethodno rehidriranog i aktiviranog, pekarskog kvasca *Saccharomyces cerevisiae* (proizvođač Fermin, Senta) uz testiranje u dva ponavljanja. Boce sa vrenjačama su stavljene u termostad na temperaturu od 25 °C. Fermentacija je praćena 18 dana, pri čemu je mjerena promjena mase boca sa vrenjačama.

Nakon završene fermentacije sadržaj boca, koje predstavljaju isti uzorak, je spojen, analiziran i rezultat predstavljen kao srednja vrijednost.



## Eksperiment 5

1kg „glutinous“ riže je natopljen vodom da nabubri (1h) i nakon toga ova masa je stavljena u autoklav 50 minuta (15 minuta na 120°C). Nakon toga je pripremljena suspenzija hidrolizata i vode u omjeru 1:1 i dodane su, prethodno usitnjene, 4 kuglice starter kulture „yeast balls“. Nakon 4 dana odvojen je tečni dio od čvrstog dijela (tropa) i dobijena tečnost je podijeljena na dva dijela. U prvi dio (5A) je dodano 0,375g hraniva za kvasac „VitaFerm® Ultra F3“ (proizvođač Erbslöh Geisenheim AG, Geisenheim, Germany), a u drugi dio (5B) nije dodano ništa.

Ovako pripremljeni hidrolizati su sipani u boce za fermentaciju sa vrenjačama, u količini od 170-200 ml po boci, uz testiranje u dva ponavljanja. Fermentacija je praćena 26 dana, pri čemu je mjerena promjena mase boca sa vrenjačama. Nakon završene fermentacije sadržaj boca, koje predstavljaju isti uzorak, je spojen, analiziran i rezultat predstavljen kao srednja vrijednost.

### Hemijska analiza rižinog vina

Za analizu rižinog vina korištene su slijedeće metode [22]:

određivanje sadržaja suve materije;

određivanje kiselosti;

određivanje pH vrijednosti;

određivanje sadržaja isparljivih kiselina;

određivanje sadržaja etil-alkohola.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabela 1-3 prikazani su rezultati promjene mase boca sa vrenjačama  $\Delta m_{sr.}(g)$  za eksperimente 1-5.

Tabela 1. Promjena mase boca sa vrenjačama  $\Delta m_{sr.}(g)$  za eksperimente 1-2

Table 1. The change of bottles mass with fermentation locks  $\Delta m_{mv.}(g)$  for experiments 1-2

<b>Eksperiment Experiment /dan fermentacije fermentation time</b>	<b>1.</b>	<b>3.</b>	<b>5.</b>	<b>7.</b>	<b>8.</b>	<b>13.</b>	<b>14.</b>	<b>18.</b>	<b><math>\Delta m(g)_{sr.}</math> <math>\Delta m(g)_{mv.}</math></b>
1 A	3.54	10.35	15.77	19.6	20.96	25.51	26.04	27.85	<b>27.85</b>
1 B	5.85	15.57	20.67	22.74	23.4	27.59	28.13	29.99	<b>29.99</b>
2 A	6.07	14.53	16.45	19.82	20.3	23.58	23.85	24.99	<b>24.99</b>
2 B	6.36	14.45	16.13	17.42	18.05	21.74	22.18	24.14	<b>24.14</b>

Tabela 2. Promjena mase boca sa vrenjačama  $\Delta m_{sr.}(g)$  za eksperimente 3-4

Table 2. The change of bottles mass with fermentation locks  $\Delta m_{mv.}(g)$  for experiments 3-4

<b>Eksperiment Experiment /dan fermentacije fermentation time</b>	<b>1</b>	<b>2.</b>	<b>3.</b>	<b>7.</b>	<b>9.</b>	<b>13.</b>	<b>14.</b>	<b>18.</b>	<b><math>\Delta m(g)_{sr.}</math> <math>\Delta m(g)_{mv.}</math></b>
---	----------	-----------	-----------	-----------	-----------	------------	------------	------------	--

3 A	4.20	12.22	18.64	26.47	27.7	30.05	30.71	32.82	<b>32.82</b>
3 B	5.40	15.17	21.77	27.50	28.72	31.34	31.98	34.71	<b>34.71</b>
4 A	5.21	13.37	19.09	26.39	27.98	31.05	32.47	34.81	<b>34.81</b>
4 B	6.08	16.27	21.75	27.47	28.98	31.77	32.61	35.57	<b>35,57</b>

 Tabela 3 Promjena mase boca sa vrenjačama  $\Delta m_{sr.}$  (g) za eksperiment 5

 Table 3. The change of bottles mass with fermentation locks  $\Delta m_{mv.}$  (g) for experiment 5

<b>Eksperiment Experiment /dan fermentacije fermentation time</b>	<b>3.</b>	<b>5.</b>	<b>7.</b>	<b>10.</b>	<b>14.</b>	<b>17.</b>	<b>22.</b>	<b>26.</b>	<b><math>\Delta m(g)_{sr.}</math> <math>\Delta m(g)_{mv.}</math></b>
5 A	3.71	5.96	8.42	10.46	13.59	16.06	18.71	20.14	<b>20.14</b>
5 B	3.49	5.85	8.31	10.42	13.58	16.09	19.31	20.99	<b>20.99</b>

Na osnovu rezultata iz tabele 1 vidljivo je da se naintenzivnija fermentacija odvijala do 7. dana, a nakon tog dana promjena mase boca sa uzorcima i vrenjačama je bila znatno manja. Takođe, može se primijetiti da su mnogo veće promjene masa ostvarene kod uzoraka iz eksperimenta 1 (27,8 i 29,9 g) nego kod uzoraka iz eksperimenta 2 (24,9 i 24,14 g). Takođe se može primijetiti da korekcija pojedinih parametara uzoraka nije uticala na tok fermentacije.

Na osnovu rezultata iz tabele 2 vidljivo je da se naintenzivnija fermentacija odvijala, kao i kod eksperimenata 1-2, do 7. dana, a nakon tog dana promjena mase boca sa uzorcima i vrenjačama je bila znatno manja. Takođe, može se primijetiti da su veće promjene masa ostvarene kod uzoraka iz eksperimenta 4 (34,81g i 35,57 g) nego kod uzoraka iz eksperimenta 3 (32,82 i 34,71 g). I u ovom slučaju se može primijetiti da korekcija pojedinih parametara nije značajnije uticala na tok fermentacije. U tabeli 3 je prikazana promjena mase boca sa vrenjačama za eksperiment 5. Poredeći vrijednosti dobijene u eksperimentima 5A i 5B (20,14g i 20,99g), vidljivo je da ne postoji bitna razlika u brzini fermentacije i da korekcija pojedinih parametara nije uticala na brzinu fermentacije. Ovo je u suprotnosti sa rezultatima do kojih su došli drugi istraživači, koji su ustanovili da postoji pozitivan uticaj dodatka hraniva na tok i brzinu fermentacije [23-25].

Poredeći dobijene vrijednosti promjene masa između eksperimenata 1-4 (enzimski postupak) i eksperimenta 5 (tradicionalni postupak), može se primijetiti da su najveće promjene ostvarene u eksperimentima 3-4, a najmanje promjene kod eksperimenta 5. To nam ukazuje da način na koji je obavljena hidroliza i odabir starter kulture znatno utiču na brzinu fermentacije.

Tabela 4. Rezultati hemijske analize rižinog vina

Table 4. The results of chemical analysis of rice wine

<b>Eksperiment Experiment/ parameter parameter</b>	<b>pH vrijednost pH value</b>	<b>Sadržaj suve materije Dry matter content (%)</b>	<b>Ukupne kiseline Total acidity (g/l)</b>	<b>Isparljive kiseline Volatile acidity (g/l)</b>	<b>Sadržaj alkohola Ethanol content %vol. (v/v)</b>
--	-----------------------------------	---	--	---	---

1A	3.45	6.7	3.6	0.48	14.38
1B	3.79	6.2	2.6	0.6	13.84
2A	3.66	4.7	2.4	0.3	10.2
2B	3.69	4.7	2.5	0.48	10.27
3A	3.53	6.4	4.26	1.02	12.77
3B	3.86	6.4	3.03	0.9	13.48
4A	3.56	6.8	4.23	1.38	13.75
4B	3.90	6.6	3.06	1.38	12.16
5A	3.59	9.9	0.09	0.54	9.87
5B	3.96	16.8	0.18	0.54	3.16

Posmatrajući rezultate iz Tabele 4. može se zaključiti da izmjerene pH vrijednosti variraju i kreću se od 3,45 kod uzorka 1A do 3,96 kod uzorka 5B. Takođe se može primijetiti da su pH vrijednosti znatno niže kod korigovanih uzoraka, što je vjerovano posljedica proizvodnje kiselina od strane kvasaca u toku fermentacije [26], kao i slabog puferskog kapaciteta suspenzije riže. Praćenje pH vrijednosti je važno zato što sirćetna i sukcininska kiselina, proizvedene u toku fermentacije, dovode do povećanja sadržaja nedisociranih masnih kiselina, koje mogu uzrokovati usporavanje ili čak zaustavljanje fermentacije [26].

Sadržaj rezidualne suve materije je najveći kod uzorka 5B (16.8%), a najniži kod uzoraka 2A i 2B (4,7%), što kod uzoraka iz eksperimenata 1-4 ukazuje na to da je proces fermentacije proveden do kraja, ili da je zaostao još mali sadržaj suve materije koji može fermentisati. Kod uzoraka 5A i 5B sadržaj rezidualne suve materije je prilično visok (9.9 i 16.8%) i ukazuje da je proces fermentacije trebalo nastaviti do sadržaja suve materije oko 5%. Ovu rezidualnu suhu materiju čini veliki broj različitih materija: disaharidi kao što su saharoza, maltoza, izomaltoza, trisaharidi, tetrasaharidi [27], glicerol itd.

Sadržaj ukupnih kiselina najveći je kod uzorka 3A (4,26 g/l), a najniži kod uzorka 5A (0,09 g/l). Kod korigovanih uzoraka je sadržaj ukupnih kiselina veći nego kod nekorigovanih uzoraka (osim za uzorak 2A). Ovako nizak sadržaj kiselina nije dovoljan da bi vino bilo mikrobiološki stabilno, jer se smatra da bi taj sadržaj kod vina trebao biti iznad 4,5 g/l [28].

Sadržaj isparljivih kiselina je najveći kod uzoraka iz eksperimenata 3-4 (0,90-1,38 g/l), a kod uzorka 2A je najmanji (0,30 g/l). Sirćetna kiselina je dominantna isparljiva komponenta u vinima i prag osjetljivosti za sirćetnu kiselinu je od 0,7-1,1 g/L [29], pa se može zaključiti da izmjerene vrijednosti kod uzoraka iz eksperimenata 1-2 i 5 ne utiču negativno na njihova senzorska svojstva. U pretjeranim količinama, isparljive kiseline predstavljaju kvarenje davajući vinu neugodni okus i aromu sirćeta i obično se u vinima javlja u rasponu koncentracija 0,2-0,6 g/L, ali u određenim stanjima može biti i veća [30].

Rezultati za sadržaj alkohola pokazuju da su uzorci iz eksperimenata 1,3-4 imali znatno viši sadržaj alkohola nego uzorci iz eksperimenta 2. Ovo ne čudi, jer je početni sadržaj suve materije kod uzoraka iz ovih eksperimenata (veći od 21%) bio znatno viši nego sadržaj suve materije kod uzorka iz eksperimenta 2 (17,5%). Uzorci 5A i 5B su imali niže sadržaje alkohola od ostalih uzoraka, što ne čudi s obzirom na količinu preostale suve materije u njima. Konačni sadržaj alkohola zavisi od efikasnosti vrenja kvascem, a u studiji koju je provela Heikefelt [31] uočeno je da su cideri od soka od jabuka sorti Jonatan i Spartan imali nizak sadržaj alkohola, u poređenju sa onim koji bi trebao biti ostvaren na osnovu njihovog sadržaja šećera (procenjenog u obliku ukupne suve materije). Osim šećera, ćelije kvasca zahtijevaju i druge hranljive tvari, kao što su azot, minerale i vitamine. Ako ćelijama kvasca nedostaju hranljive materije to im može smanjiti vitalnost, a proces fermentacije može se usporiti ili prekinuti.

## ZAKLJUČAK

Izbor odgovarajućih enzimskih preparata i uslova za provođenje hidrolize skroba imaju veliki uticaj na dužinu trajanja hidrolize i sastav hidrolizata.

Poredeći dobijene vrijednosti promjene masa i brzine fermentacije između eksperimenata 1-4 (enzimski postupak) i eksperimenta 5 (tradicionalni postupak), može se primijetiti da su znatno veće promjene ostvarene u eksperimentima 1-4. To nam ukazuje da način na koji je obavljena hidroliza i odabir starter kulture znatno utiču na brzinu fermentacije.

Korekcija pojedinih parametara uzoraka nije bitnije uticala na brzinu fermentacije, ali je uglavnom imala pozitivan uticaj na kvalitet dobijenog rižinog vina.

## LITERATURA

- 1 Boškov, Ž.: Osnovi tehnologije skroba, Tehnološki fakultet, Novi Sad (1979).
- 2 FAO AGRICULTURAL SERVICES BULLETIN No. 138, Food and Agriculture Organization of the United Nations Rome 1999
- 3 Childs, N., A. Burdett: The U.S. Rice Export Market, Rice Situation and Outlook, Economic research Service/USDA (2000).
- 4 Chung, H.J., Q. Liu, L. Lee, D. Wei: Relationship between the structure, physicochemical properties and in vitro digestibility of rice starches with different amylose contents. Food Hydrocoll, **25** (2011) 968–975.
- 5 Leach, H. W.: Gelatinization of starch, in Starch: Chemistry and Technology. Eds. Whistler, R. L., E. F. Paschall, J.N. Bemiller, and H.J. Roberts. Academic Press, New York (1965).
- 6 Wasserman, B. P., and Y. Yu: Enzymes in amylose and amylopectin biosynthesis. in Handbook of Food Enzymology . Eds. Whitaker, J. R., A.G.J. Voragen, and D. W. S. Wong. Marcel Dekker, New York (2003).
- 7 Snow, P., K. O'Dea: Factors affecting the rate of hydrolysis of starch in food. Am J Clin Nutr, **34** (1981) 2721-2727.
- 8 Suresh, K., N. Kiransree, L. Venkateshwar Rao: Utilization of damaged sorghum and rice grains for ethanol production by simultaneous saccharification and fermentation. Bioresour. Technol, **68** (3) (1999) 301-304.
- 9 Chuenchomrat, P., A. Assavanig, S. Lertsiri: Volatile flavour compounds analysis of solid state fermented Thai rice wine (Ou). SCIENCEASIA, **34** (2008) 199-206.
- 10 Dung, N. T. P.: Vietnamese rice-based alcoholic beverages. Int Food Res J, **20** (3) (2013) 1035-1041.
- 11 Cook, P. E., J.D. Owens, G.C. Platt: Fungal growth during rice tape fermentation. Lett Appl

- Microbiol, **13** (1991) 123-125.
- 12 Crabb, W. D.: Commodity scale production of sugars from starches. Curr Opin Microbiol, **2** (1999) 252-256.
- 13 Nout, M. J. R., K.E. Aidoo: Asian Fungal Fermented Foods, in The Mycota. Vol.X Industrial Applications. Ed. Osiewacz, H. D. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York (2002).
- 14 Mu, X., , Y. Xu, W. Fan, H. Wang, Q. Wu and D. Wang: Solid-State Fermented Alcoholic Beverages, in Solid State Fermentation for Foods and Beverages. Eds. Chen J. and Y. Zhu. CRC Press, Boca Raton, USA (2013) pp. 287–346.
- 15 Vlajnić, A.: Mogućnost upotrebe enzima pullulan-6- $\alpha$ -glukanohidrolaze (EC 3.2.1.41) u cilju unapređenja proizvodnje glukoznog sirupa, Master rad, Tehnološki fakultet Banja Luka, 2015.
- 16 Tucker, G.: Enzymes in food processing, New York, 1995.
- 17 Chen, S., Y. Xu: The influence of yeast strains on the volatile flavour compounds of Chinese rice wine. J. Inst. Brew, **116** (2010) 190-196.
- 18 Que, F., L. Mao, C. Zhu, G. Xie: Antioxidant properties of Chinese yellow wine, its concentrate and volatiles. LWT-FOOD SCI TECHNOL, **39** (2006) 111-117.
- 19 AOAC Official Method 928.08, Nitrogen in meat (2000).
- 20 International standard: ISO 10520, Determination of starch content - Ewers polarimetric method (1997).
- 21 Lević, Lj., J. Lević, S. Sredanović, S. Đuragić, O. Kuljanin, T.R. Čolović: Bioethanol as Fuel – Statement, Perspectives and Technology of Production. Journal on Processing and Energy in Agriculture, **11** (4) (2007) 198-202.
- 22 Blesić, M.: Tehnologija vina Praktikum, www.tehnologija hrane.com. (2006).
- 23 Ugliano, M., B. Fedrizzi, T. Siebert, B. Travis, F. Magno, G. Versini, P.A. Henschke: Effect of nitrogen supplementation and *Saccharomyces* species on hydrogen sulfide and other volatile sulfur compounds in Shiraz fermentation and wine, J. Agric. Food Chem. **57** (2009) 4948–4955.
- 24 Bely, M., J.M. Salmon, P. Barre: Assimilable nitrogen addition and hexose transport system activity during enological fermentation, J. Inst. Brew. **100** (1994) 279–282.
- 25 Mendes-Ferreira, A., A. Mendes-Faia, C. Leão: Growth and fermentation patterns of *Saccharomyces cerevisiae* under different ammonium concentrations and its implications in winemaking industry, J. Appl. Microbiol. **97** (2004) 540–545.
- 26 Sroka, P., T. Tuszyński: Changes in organic acid contents during mead wort fermentation, Food Chem. **104** (2007) 1250–1257.
- 27 Pereira, A. P., A. Mendes-Ferreira, J.M. Oliveira, L.M. Estevinho, A. Mendes-Faia: High-cell-density fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* for the optimisation of mead production, Food Microbiol. **33** (2013) 114–123.
- 28 Kolb, E., G. Demuth, U. Schurig and K. Sennewald: Voćna vina - proizvodnja u kućanstvu i obrtu, ITD. Gaudeamus d.o.o., Požega. (2007).
- 29 Zoecklin, B., K. Fugelsang K., B. Gump and F. Nury: Wine Analysis and Production, Chapman & Hall, New York (2007).
- 30 Bely, M., A. Rinaldi, D. Dubourdieu: Influence of assimilable nitrogen on volatile acidity production by *Saccharomyces cerevisiae* during high sugar fermentation. J BIOSCI BIOENG, **96** (2003) 507–512.
- 31 Heikefelt, C.: Chemical and sensory analyses of juice, cider and vinegar produced from different apple cultivars. Degree project in the Horticultural Science Programme, Swedish University of Agricultural Sciences, Alnapi, 2011.

## **EFFECT OF DIFFERENT SUBSTRATE PROCESSING ON RICE WINE PRODUCTION**

Aleksandar Savić<sup>1</sup>, Ana Velemir<sup>1</sup>, Nataša Božić<sup>1</sup>, Dijana Maletić<sup>1</sup>, Vera Simić<sup>1</sup>, Ljubinka Momić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, e-mail: aleksandar.savic@unibl.rs, ana.velemir@tfbl.org, natasabozic20@icloud.com, maletic.dijana93@hotmail.com, simicvera@hotmail.com, ljubinka116@gmail.com

Sugar and syrup production from rice starch hydrolysates using enzymes has increased in recent years. This syrup is widely used in foods, and may also be used as a source of fermentable sugar in beverage production for the production of various alcoholic beverages (rice brandy, rice wine, etc.). In order to produce these beverages it is necessary to select high-quality raw material and carry out the hydrolysis and fermentation in an adequate manner. The aim of this study is to produce rice wine from three types of rice: sweet ("glutinous") rice and round and long grain rice, which are subjected to hydrolysis and saccharification with commercial enzyme preparations Termamyl, Dextrozyme and Fungamyl or with starter culture for the production of rice wine called "yeast balls". Applied methods of hydrolysis had an influence on the speed of hydrolysis and dry matter content in hydrolyzed substrates. Different treatments of the hydrolyzed substrates had an influence on the speed of rice wine fermentation, on the amount of the alcohol formed during fermentation and on some other wine quality parameters.

Key words: rice, hydrolysis, rice wine

## **FOOD TECHNOLOGY**

## DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY ANALYSIS OF FROZEN PORK MEAT

Scientific paper

Danica Savanović<sup>1\*</sup>, Radoslav Grujić<sup>2</sup>, Sladjana Rakita<sup>3</sup>, Vesna Gojković<sup>2</sup>, Dragan Vujadinović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, danicasavanovic@yahoo.com

<sup>2</sup>Faculty of Technology, University of East Sarajevo

<sup>3</sup>Institute of Food Technology, University of Novi Sad

\*The corresponding author: Danica Savanović, email: danicasavanovic@yahoo.com

Differential scanning calorimetry (DSC) is a thermal analysis technique used to study the thermal behaviors of different food systems. The aim of this work was to determine the freezing points ( $T_{c,on}$ ,  $T_c$ ,  $T_{c,end}$ ), the melting points ( $T_{m,on}$ ,  $T_m$ ,  $T_{m,end}$ ), enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ ) and enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ) of pork meat, using the differential scanning calorimetry (DSC) method. Samples of pork meat were scanned at five rates (2, 5, 10, 15, 20 °C/min). The percent of freezable water (FW) was calculated using the area of the integrated endothermic peak at the range of 0 °C. It was observed that the crystallization peaks increased with an increasing scanning rate. The cooling rate affected the onset ( $T_{c,on}$ ), peak ( $T_c$ ) and end temperatures ( $T_{c,end}$ ) of crystallization process of pork meat ( $p < 0.05$ ). However, the enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ ) did not change with a changing cooling rate ( $p > 0.05$ ). The influence of the heating rate on the enthalpy of melting ( $\Delta H_m$ ), onset ( $T_{m,on}$ ), peak ( $T_m$ ) and end temperatures ( $T_{m,end}$ ) of melting process was reported, as well as the contents of freezable and unfreezable water in pork meat, depending on the scanning rates. The width of the melting peaks decreased with a decreasing heating rate, which resulted in a significant ( $p < 0.05$ ) change of the melting enthalpy ( $\Delta H_m$ ), from 213.60 J/g for the rate of 20 °C/min to 193.23 J/g for the rate of 2 °C/min. Analogously to the enthalpy of melting, the significant ( $p < 0.05$ ) increase in freezable water content was recorded in frozen pork meat, from 57.94% for the rate of 2 °C/min to 64.05% for the rate of 20 °C/min.

Key words: DSC, pork meat, crystallization, melting



## INTRODUCTION

Differential scanning calorimetry (DSC) is a thermal analysis technique, which can be used for determining thermal transitions of different food systems [1-6]. In this method, the sample and a reference are cooled or heated at a constant rate, and endo- or exothermic reactions occurring in the sample are registered as differences in heat flow to sample and reference [7]. During analysis the signal from a sample cell is compared with a reference cell in an identical environment. As the temperature of the cells is changed, the temperature differences between the reference and sample cells are continuously measured and calibrated to power units. This data channel is referred to as the differential power or the DP signal between the reference and sample cells. The DP signal is converted to heat capacity, and the heat capacity is continuously recorded as a function of temperature [8].

In a generated DSC thermogram the rate of heat transfer is plotted versus temperature for a small amount of sample. That provides information on the energy released or absorbed in the form of latent heat during phase transition of that sample [3, 9, 10]. Differential Scanning Calorimetry (DSC) has been used by many researchers to measure the enthalpy of fusion, apparent specific heat and temperatures of phase transitions of food materials [4, 11, 12]. Crystallization of water during freezing and melting of ice during thawing of food are the most commonly occurring phase transitions in food [4, 13-15]. Physico-chemical and sensory characteristics of foods may be altered after freezing and thawing and these processes are extremely important for food quality [16-19].

The freezing process is widely used in the food industry, becoming the leading process for long shelf life preservation of foods. Especially, large quantities of meats are frozen before use [17, 20, 21]. The freezing process depends on the heat transfer phenomenon occurring in the food matrix, and heat transfer is a function of temperature difference and thermophysical properties of food products [22]. Knowledge of thermodynamic properties (such as initial freezing point, fraction of frozen water, specific heat and enthalpy) at refrigeration and freezing temperatures is essential for the efficient design and selection of processes and equipments, estimation of freezing and thawing time, and control of operating costs [12]. Freezing point ( $T_f$ ) is one of the most important properties of food. It is the lowest temperature at which a product can be refrigerated and stored unfrozen. This property is used in prediction models of thermal properties, freezing and thawing times in order to optimize the process and the product quality [23].

Differential scanning calorimetry (DSC) offers the possibility to measure the freezing and melting properties of food, including the freezing and melting temperatures. DSC analysis can be performed with different scanning rates; however, there are little studies in the literature which compare DSC thermograms in case of different cooling and heating rate of food. The aim of this work was to determine the freezing points ( $T_{con}$ ,  $T_c$ ,  $T_{cend}$ ), the melting points ( $T_{mon}$ ,  $T_m$ ,  $T_{mend}$ ), enthalphy of crystallization ( $\Delta H_c$ ) and enthalphy of melting ( $\Delta H_m$ ) of pork meat, using the differential scanning calorimetry (DSC) method, with various cooling/heating rate.

## MATERIALS AND METHODS

### Standard procedure

In this study pork meat (*M. Longissimus dorsi*) is investigated. It was used fresh post-rigor meat, purchased at the slaughter house.

Differential scanning calorimetry thermograms were obtained using a differential scanning calorimeter DSC (204 F1 Phoenix, Netzsch). Samples ( $14 \pm 2$  mg) were weighed into 25  $\mu$ l capacity aluminium pans. After that pans were hermetically sealed. An identical empty pan was used as a reference sample during the experiments. The calibration of the cell was made following the DSC manufacturers' recommendation. Flow rate of purge nitrogen atmosphere was 20 ml/min.

The temperature of onset crystallization ( $T_{c,on}$ ), peak crystallization ( $T_c$ ), end crystallization ( $T_{c,end}$ ) and enthalpy of crystallization  $\Delta H_c$  (J/g) were measured from the cooling curves and analyzed for the crystallization process. The following temperatures were analyzed for the melting process: temperature of onset melting ( $T_{m,on}$ ), peak melting ( $T_m$ ) and end melting ( $T_{m,end}$ ). The melting temperature interval was computed as width of melting peak ( $\Delta T_m = T_{m,end} - T_{m,on}$ ) and the crystallization temperature interval was computed as width of crystallization peak ( $\Delta T_c = T_{c,on} - T_{c,end}$ ). Enthalpy of melting  $\Delta H_m$  (J/g) was determined as the area limited by the melting curve and base line. The Proteus software was used to analyze the DSC thermograms and evaluate the thermo-physical properties of meat.

### **Influence of scanning rate on thermo-physical properties of pork meat**

Samples of pork meat were cooled and heated at five rates (2, 5, 10, 15, 20  $^{\circ}$ C/min). In each scan the sample was equilibrated at 20  $^{\circ}$ C for 5 min and then cooled to -40  $^{\circ}$ C at a preset rate; after an isothermal holding stage (-40  $^{\circ}$ C) of 5 min, the sample was heated at same rate to 20  $^{\circ}$ C. All the measurements were performed in triplicate.

### **Determination of the freezable water**

The percent of freezable water (FW) was calculated using the area of the integrated endothermic peak at the range of 0  $^{\circ}$ C. The endothermic peak arises from the phase transition of ice into water. Eq. (1) was used in order for the freezable water of the meat to be estimated [21].

$$FW(\%) = \frac{Q \cdot 100}{H_f \cdot m_s} \quad (1)$$

Where, FW is the percent of freezable water, Q is the enthalpy of melting (J/g),  $H_f$  represents the heat of fusion ice–water equal to 333.50 J/g of ice/water and  $m_s$  is the mass of the sample. The percent of unfreezable water (UFW) was calculated by subtracting the percent of freezable water from the percent of total water [24]. The total water content of meat was determined by the method of drying at  $105 \pm 2$   $^{\circ}$ C to constant mass [25]

### **Statistical analysis**

The results of this study are presented as the mean values accompanied with their standard deviations of three measurements. One factor analysis of variance (ANOVA) was performed using the IBM SPSS 22 software. Where significant differences ( $p < 0.05$ ) were detected, Tukey's multiple comparison was used to compare treatment means and create statistically homogeneous groups.

## **RESULTS AND DISCUSSION**

### **The effect of the scanning rate on the crystallization and melting processes in pork meat**

Differential scanning calorimetry (DSC) is a suitable method to characterize different phase transitions in food, such as crystallization and melting [2, 10].

Figure 1 presents crystallization curves of pork meat obtained using different cooling rates (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min). As seen in the Figure 1, the crystallization peaks increased with an increasing scanning rate. However, the enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ ) did not change with a changing cooling rate ( $p > 0.05$ ) (Table 1).

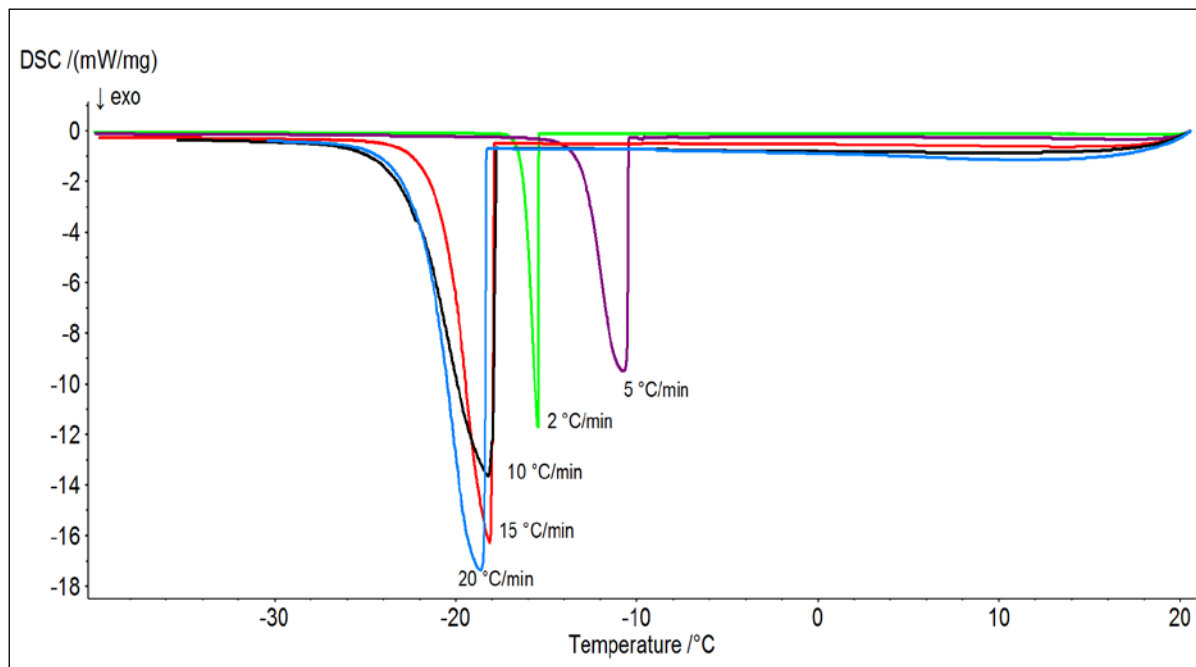


Figure 1. DSC crystallization curves of pork meat at different cooling rates (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min)

Different transition temperatures of crystallization for pork meat were recorded with various cooling rates (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min). The temperature at which begins the process of crystallization ( $T_{c,on}$ ) and temperature of peak crystallization ( $T_c$ ) in pork meat, for the rate 5 °C/min were -10.53 °C and -10.83 °C, respectively, being significantly different ( $p < 0.05$ ) from the other rates. In this study significant ( $p > 0.05$ ) differences were not found between the values of onset crystallization temperature ( $T_{c,on}$ ) as well as temperature of peak crystallization ( $T_c$ ) for the cooling rates 2, 10, 15 and 20 °C/min (Table 1).

However, the mean values of end crystallization temperature ( $T_{c,end}$ ) for pork meat significantly ( $p < 0.05$ ) changed with the increase in the cooling rate from 2 to 10 °C/min (Table 1). The mean values of  $T_{c,end}$  of pork meat were: -16.80; -13.10 and -20.20 °C for the rate of 2, 5 and 10 °C/min, respectively. In this study significant differences between the values of end crystallization temperature ( $T_{c,end}$ ) were not found ( $p > 0.05$ ) in the range of cooling rates from 10 to 20 °C/min. Moreover, it was observed that the cooling rate had significant ( $p < 0.05$ ) effect on the crystallization temperature interval ( $\Delta T_c$ ), which increased with increasing cooling rate (Table 1). Similarly, Tomaszewska-Gras [10] reported that the shape of the curve as well as heights of crystallization peaks of milk fat change depending on cooling rate. A food material is a complex biochemical system where multiple interactions occur during any type of process [26], while the different situation is with pure substances. According to the physics, the onset values for pure substances should be always the same, despite the scanning rates. For the tested meat samples, various cooling rates caused different courses of crystallization, which was manifested in different shapes of peaks, their sizes, as well as different temperatures [10].

Table 1. Temperatures and enthalpy of crystallization for pork meat in relation to different cooling rate

Cooling rate (°C/min)	Crystallization				Enthalpy ΔH <sub>c</sub> (J/g)
	Temperature (°C)				
	T <sub>c</sub> on	T <sub>c</sub>	T <sub>c</sub> end	ΔT <sub>c</sub>	
2	-16.00 <sup>a</sup> ± 0.60	-16.00 <sup>a</sup> ± 0.60	-16.80 <sup>a</sup> ± 0.50	0.80 <sup>a</sup> ± 0.10	-197.47 <sup>a</sup> ± 8.45
5	-10.53 <sup>b</sup> ± 0.06	-10.83 <sup>b</sup> ± 0.06	-13.10 <sup>b</sup> ± 0.10	2.57 <sup>b</sup> ± 0.06	-195.47 <sup>a</sup> ± 9.91
10	-16.87 <sup>a</sup> ± 1.97	-17.23 <sup>a</sup> ± 1.86	-20.20 <sup>c</sup> ± 1.95	3.33 <sup>bc</sup> ± 0.31	-190.70 <sup>a</sup> ± 1.30
15	-16.03 <sup>a</sup> ± 1.75	-16.70 <sup>a</sup> ± 1.50	-21.10 <sup>c</sup> ± 1.40	5.07 <sup>d</sup> ± 0.35	-187.37 <sup>a</sup> ± 5.89
20	-18.17 <sup>a</sup> ± 1.01	-18.60 <sup>a</sup> ± 0.95	-22.37 <sup>c</sup> ± 0.55	4.20 <sup>cd</sup> ± 0.70	-199.10 <sup>a</sup> ± 1.56

Data are expressed as mean  $\pm$  standard deviation.

<sup>a,b</sup>Mean values in the same colon followed by different online letters indicate significant difference ( $p < 0.05$ ).

$T_{c\text{on}}$  - temperature of onset crystallization;  $T_c$  - temperature of peak crystallization;  $T_{c\text{end}}$  - temperature of end crystallization;  $\Delta T_c$  - width of crystallization peak;  $\Delta H_c$  - enthalpy of crystallization.

This study was also conducted on the process of melting at different scanning rates. Figure 2 presents the melting curves of pork meat obtained at different heating rates (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min), following cooling of samples with the same rates to final temperature of -40 °C. As it is presented in Figure 2, different heating rates (from 2 to 20 °C/min) influenced changes in the melting process (of ice) in pork meat. The shape of the curves, as well as width of melting peaks changed depending on the heating rate.

Comparing the curves of crystallization and melting it can be seen that the crystallization curves exhibited narrower peaks than the curves of melting. This indicated that during thawing, phase change occurred over a wider temperature range and more gradually when compared to freezing, as was previously observed in the literature [3]. Analogously to the process of crystallization, a reduction of the heating rate caused significant ( $p < 0.05$ ) decrease in the width of the melting peak ( $\Delta T_m$ ) for pork meat, and the width of melting peak ( $\Delta T_m$ ), in which the melting process of water in meat takes place, increased with increasing heating rate.

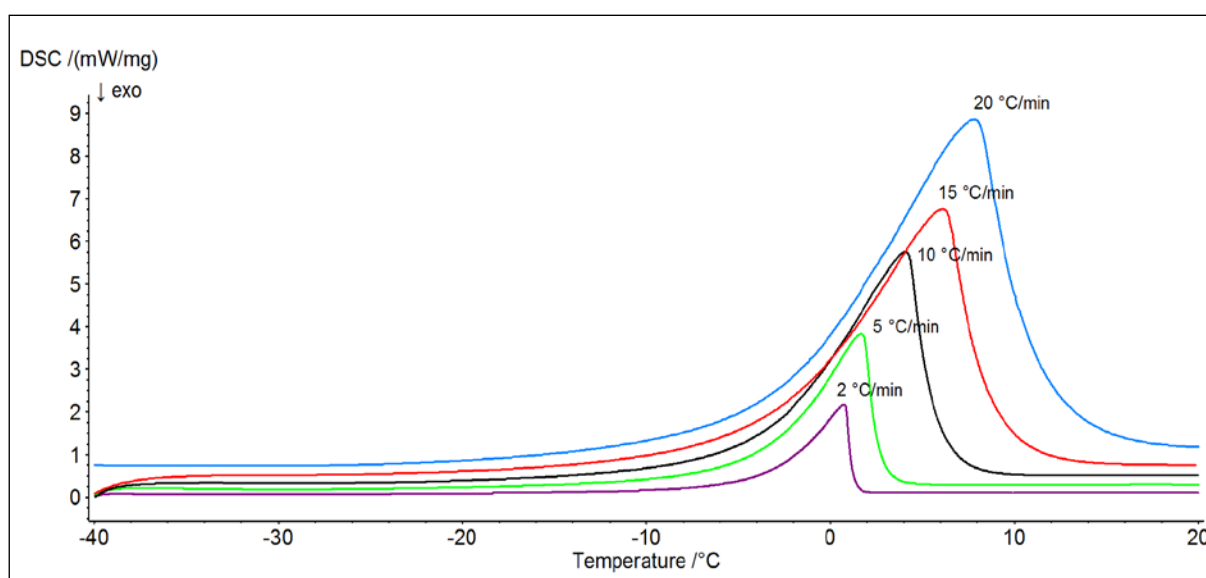


Figure 2. DSC melting curves of pork meat at different heating rates (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min)

In this study significant ( $p < 0.05$ ) differences between the values of onset melting temperature ( $T_{m\text{on}}$ ) were found in the range of heating rates from 5 to 20 °C/min (Table 2). Significant ( $p < 0.05$ ) differences between mean values of peak melting ( $T_m$ ) and end melting temperature ( $T_{m\text{end}}$ ) of pork meat were observed for all heating rates. The mean values of peak melting temperature ( $T_m$ ) was increased from 0.70 °C to 7.60 °C in the range of the heating rates from 2 to 20 °C/min. Similarly, end melting temperature ( $T_{m\text{end}}$ ) was increased from 1.17 °C to 10.87 °C, with increasing heating rate from 2 to 20 °C/min (Table 2).

Table 2. Temperatures and enthalpy of melting for pork meat, in relation to different heating rate

Heating rate (°C/min)	Melting				Enthalpy ΔH <sub>m</sub> (J/g)
	Temperature (°C)				
	T <sub>m</sub> on	T <sub>m</sub>	T <sub>m</sub> end	ΔT <sub>m</sub>	
2	-2.93 <sup>abc</sup> ± 0.06	0.70 <sup>a</sup> ± 0.10	1.17 <sup>a</sup> ± 0.06	4.10 <sup>a</sup> ± 0.00	193.23 <sup>a</sup> ± 3.95
5	-3.33 <sup>a</sup> ± 0.06	1.70 <sup>b</sup> ± 0.10	2.67 <sup>b</sup> ± 0.06	6.00 <sup>b</sup> ± 0.10	195.73 <sup>a</sup> ± 8.70
10	-3.07 <sup>ab</sup> ± 0.35	4.27 <sup>c</sup> ± 0.55	5.90 <sup>c</sup> ± 0.72	8.97 <sup>c</sup> ± 0.38	196.83 <sup>a</sup> ± 0.06
15	-2.67 <sup>bc</sup> ± 0.15	6.07 <sup>d</sup> ± 0.25	8.47 <sup>d</sup> ± 0.25	11.13 <sup>d</sup> ± 0.23	197.40 <sup>a</sup> ± 6.31
20	-2.43 <sup>c</sup> ± 0.31	7.60 <sup>e</sup> ± 0.53	10.87 <sup>e</sup> ± 0.49	13.30 <sup>e</sup> ± 0.30	213.60 <sup>b</sup> ± 1.13

Data are expressed as mean  $\pm$  standard deviation.

<sup>a,b</sup>Mean values in the same colon followed by different online letters indicate significant difference ( $p < 0.05$ ).

$T_{m\text{on}}$  - temperature of onset melting;  $T_m$  - temperature of peak melting;  $T_{m\text{end}}$  - temperature of end melting;  $\Delta T_m$  - width of melting peak;  $\Delta H_m$  - enthalpy of melting.

For calculating the total heat to be removed and to determine the rate removal during refrigeration and freezing of food products the values of enthalpy of melting were used [27]. Peak area represents the melting latent heat of ice in the tested frozen meat sample. In this study the values of enthalpy of melting did not differ ( $p > 0.05$ ) for the heating rates from 2 to 15 °C/min, while significantly ( $p < 0.05$ ) different values were recorded for the heating rates of 2 and 20 °C/min (Table 2). It was determined that for faster thawing procedures enthalpy of melting increased during the melting of meat samples. For the heating rate 2 °C/min the values of enthalpy of melting was 193.23 J/g, and 213.60 J/g for the heating rate 20 °C/min. Similarly, Tomaszewska-Gras [10] recorded significantly different values of milk fat melting enthalpy for the heating rates 1 and 20 °C/min, while the values of enthalpy did not differ for the heating rates from 2 to 10 °C/min.

As it can be seen in the next figures, linear relationships between heating rate and temperature of peak melting ( $T_m$ ) (Figure 3), temperature of end melting ( $T_{m\text{end}}$ ) (Figure 4) and the melting temperature interval ( $\Delta T_m$ ) (Figure 5) for pork meat were found. In the first case it can be described by relation  $y = 0.394x - 0.035$  ( $R^2 = 0.991$ ), in the second case  $y = 0.547x + 0.122$  ( $R^2 = 0.997$ ) while in the third case  $y = 0.508x + 3.409$  ( $R^2 = 0.992$ ).

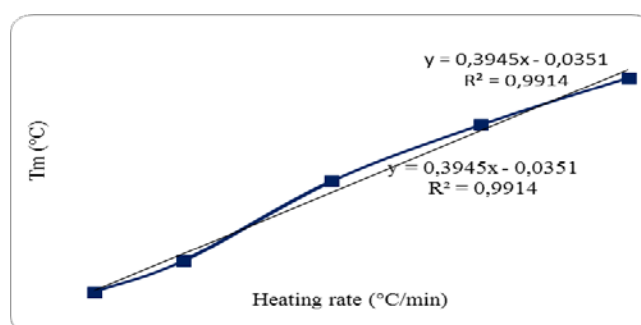


Figure 3. Relationship between heating rate (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min) and  $T_m$  (°C)

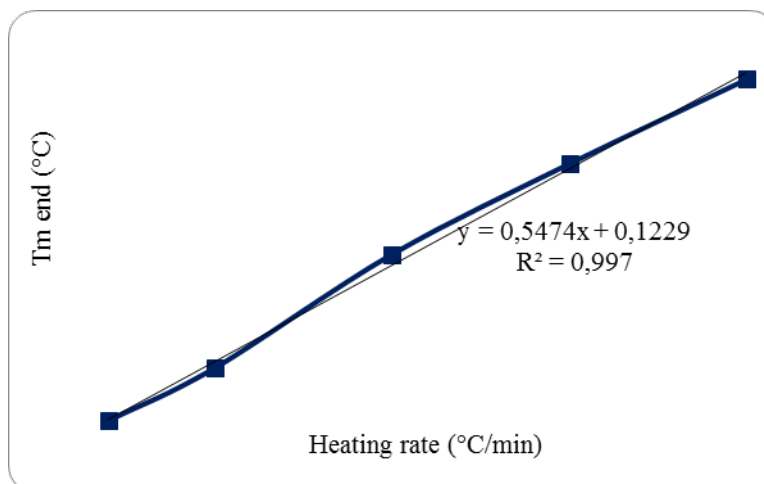


Figure 4. Relationship between heating rate (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min) and T<sub>m</sub>end (°C)

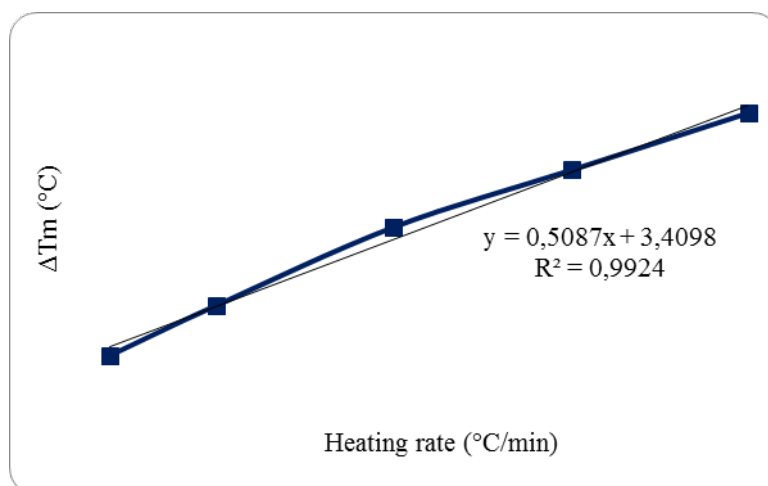


Figure 5. Relationship between heating rate (2, 5, 10, 15 and 20 °C/min) and ΔT<sub>m</sub> (°C)

### The effect of the scanning rate on the content of freezable and unfreezable water in pork meat

During freezing water can be present in different states in food. Different types of food have different water content that may undergo the phase transition. Water present in food can be classified into two categories according to its reaction to freezing process: freezable and unfreezable water. During freezing, only freezable water crystallizes into ice [28]. It is arbitrarily chosen that 100% of the freezable water will freeze at a temperature of -40 °C. Therefore, the amount of unfrozen water at this temperature will be named “unfreezable water” [4, 11, 27]. Unfreezable water is bound water, whereas freezable water fraction reflects the fraction of free water of the total water in a product. In this paper, analogously to the enthalpy of melting, the mean values of freezable water contents and unfreezable water contents did not differ ( $p > 0.05$ ) for the heating rates from 2 to 15 °C/min. However, the significant ( $p < 0.05$ ) increase in freezable water content was recorded in frozen pork meat, from 57.94% for the rate of 2 °C/min to 64.05% for the rate of 20 °C/min, and the significant ( $p < 0.05$ ) decrease in unfreezable water content from 15.64% for the rate 2 °C/min to 9.53% for the rate 20 °C/min. The content of freezable and unfreezable water in pork

meat, in relation to different heating rate, are presented in Figure 6 and Figure 7.

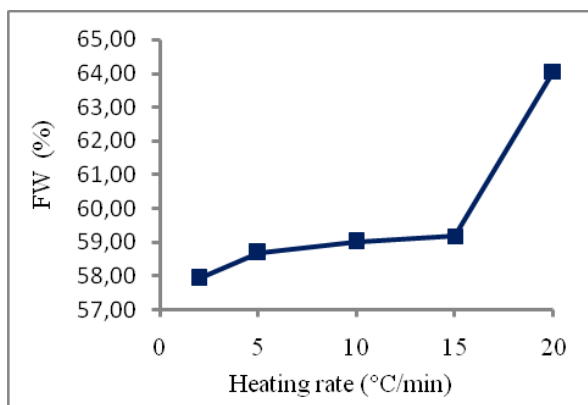


Figure 6. Content of freezable water in pork meat in relation to different heating rate

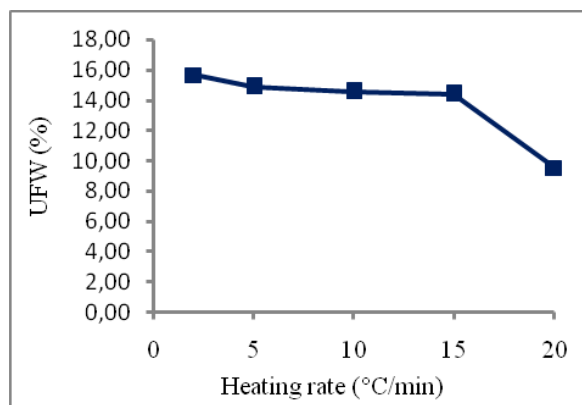


Figure 7. Content of unfreezable water in pork meat in relation to different heating rate

## CONCLUSIONS

Differential scanning calorimetry (DSC) promises to offer a sensitive, rapid and reproducible method for determination of thermal behaviors of pork meat. The shape of the DSC cooling and heating curves of pork meat depended on the scanning rate. It was observed that the cooling rate affected the onset ( $T_{c,on}$ ), peak ( $T_c$ ) and end temperatures ( $T_{c,end}$ ) of crystallization process of pork meat ( $p < 0.05$ ). However, the enthalpy of crystallization ( $\Delta H_c$ ) did not change with a changing cooling rate ( $p > 0.05$ ). In this study significant ( $p < 0.05$ ) differences between the values of onset melting temperature ( $T_{m,on}$ ), peak melting ( $T_m$ ) and end melting temperature were found in the range of heating rates from 2 to 20 °C/min. The values of the enthalpy of melting, as well as freezable water content in frozen pork meat did not differ ( $p > 0.05$ ) for the heating rates from 2 to 15 °C/min, while significantly ( $p < 0.05$ ) different values were recorded for the heating rates of 2 and 20 °C/min. The information presented in this study can be applied to comparability and characterization studies as well as to evaluate stability of pork meat.

## REFERENCES

1. Zhou, Y.-G., Li, D., Wang, L.-J., Li Y., Yang, B.-N., Bhandari, B., Chen, X. D., Mao, Z.-H. Effect of water content on thermal behaviors of common buckwheat flour and starch. *Journal of Food Engineering*, **93**(2) (2009), 242–248.
2. Dahimi, O., Rahim, A.A., Abdulkarim, S.M., Hassan, M.S., ZamHashari, S.B.T., Mashitoh, A.S., Saadi S. Multivariate statistical analysis treatment of DSC thermal properties for animal fat adulteration. *Food Chemistry*, **158** (2014), 132–138.
3. Karthikeyan, J.S., Desai, K.M., Salvi, D., Bruins, R., Karwe, M.V. Effect of temperature abuse on frozen army rations. Part 1: Developing a heat transfer numerical model based on thermo-physical properties of food. *Food Research International*, **76**(3) (2015), 595–604.
4. Tolstorebrov, I., Eikevik, T.M., Bantle, M. A DSC study of phase transition in muscle and oil of themain commercial fish species from the North-Atlantic. *Food Research International*, **55** (2014), 303–310.
5. Zaidul, I. S. M., Absar, N., Kim, S.-J., Suzuki, T., Karim, A. A., Yamauchi, H., Noda, T. DSC study of mixtures of wheat flour and potato, sweet potato, cassava, and yam starches. *Journal of*



- Food Engineering, **86**(1) (2008), 68–73.
6. Fini, A., Cavallari, C., Ospitali, F. Diclofenac Salts. V. Examples of Polymorphism among Diclofenac Salts with Alkyl-hydroxy Amines Studied by DSC and HSM. *Pharmaceutics*, **2**(2) (2010), 136–158.
  7. Zielbauer, B. I., Franz, J., Viezens, B., Vilgis, T. A. Physical Aspects of Meat Cooking: Time Dependent Thermal Protein Denaturation and Water Loss. *Food Biophysics*, **11**(1) (2016), 34–42.
  8. Wen, J., Arthur, K., Chemmalil, L., Muzammil, S., Gabrielson, J., Jiang, Y. Applications of Differential Scanning Calorimetry for Thermal Stability Analysis of Proteins: Qualification of DSC. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **101**(3) (2012), 955–964.
  9. Reading, M., Hourston, D. *Modulated-temperature differential scanning calorimetry*, Springer, Dordrecht, The Netherlands, (2006), 38–49.
  10. Tomaszewska-Gras, J., Melting and crystallization DSC profiles of milk fat depending on selected factors. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **113**(1) (2013), 199–208.
  11. Hamdami, N., Monteau, J.-Y., Bail, A.L. Thermophysical properties evolution of French partly baked bread during freezing. *Food Research International*, **37**(7) (2004), 703–713.
  12. Matuda, T.G., Pessôa Filho, P.A., Tadini, C.C. Experimental data and modeling of the thermodynamic properties of bread dough at refrigeration and freezing temperatures. *Journal of Cereal Science*, **53**(1) (2011), 126–132.
  13. Grujić, R., Petrović, Lj., Pikula, B., Amidžić, Lj. Definition of the optimum freezing rate: 1. Investigation of structure and ultrastructure of beef *M. longissimus dorsi* frozen at different freezing rates. *Meat Science*, **33**(3) (1993), 301–318.
  14. Kiani, H., Sun, D.-W. Water crystallization and its importance to freezing of foods: A review. *Trends in Food Science & Technology*, **22**(8) (2011), 407–426.
  15. Pitschmann, V., Kobliha, Z., Tušarová, I., Bártová, L., Vetchý, D., Filipović, P.V., Lević, L., Čurčić, B., Nićetin, M., Pezo, L., Mišljenović, N. Optimisation of mass transfer kinetics during osmotic dehydration of pork meat cubes in complex osmotic solution. *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly*, **20**(3) (2014), 305–314.
  16. Petrović, Lj., Grujić, R., Petrović, M. Definition of the optimal freezing rate – 2. Investigation of the physico-chemical properties of beef *M. longissimus dorsi* frozen at different freezing rates. *Meat Science*, **33**(3) (1993), 319–331.
  17. Bueno, M., Resconi, V. C., Mar Campo, M., Cacho, J., Ferreira, V., Escudero, A. Effect of freezing method and frozen storage duration on odor-active compounds and sensory perception of lamb. *Food Research International*, **54**(1) (2013), 772–780.
  18. Meziani, S., Kaci, M., Jacquot, M., Jasniewski, J., Ribotta, P., Muller, J.-M., Ghoul, M., Desobry, S. Effect of freezing treatments and yeast amount on sensory and physical properties of sweet bakery products. *Journal of Food Engineering* **111**(2) (2012), 336–342.
  19. Holzwarth, M., Korhummel, S., Carle, R., Kammerer, D. R. Evaluation of the effects of different freezing and thawing methods on color, polyphenol and ascorbic acid retention in strawberries (*Fragaria×ananassa* Duch.). *Food Research International*, **48**(1) (2012), 241–248.
  20. Soyer, A., Ozalp, B., Dalmis, U., Bilgin, V. Effects of freezing temperature and duration of frozen storage on lipid and protein oxidation in chicken meat. *Food Chemistry*, **120**(4) (2010), 1025–1030.
  21. Xanthakis, E., Havet M., Chevallier S., Abadie J., Le-Bail A. Effect of static electric field on ice crystal size reduction during freezing of pork meat. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, **20** (2013), 115–120.
  22. Xu, H.-N., Huang, W., Wang, Z., Rayas-Duarte, P. Effect of ice structuring proteins from winter wheat on thermophysical properties of dough during freezing. *Journal of Cereal Science*, **50**(3) (2009), 410–413.
  23. Bainy, E. M., Corazza, M. L., Lenzi, M. K. Measurement of freezing point of tilapia fish burger



- using differential scanning calorimetry (DSC) and cooling curve method. *Journal of Food Engineering*, **161** (2015), 82–86.
24. Simmons A. L., Smith K. B., Vodovotz Y., Soy ingredients stabilize bread dough during frozen storage. *Journal of Cereal Science*, **56**(2) (2012), 232-238.
  25. AOAC (2006) Official Method, 950.46.
  26. Zhu, S., Le Bail, A., Ramaswamy, H.S. High-pressure differential scanning calorimetry: Comparison of pressure-dependent phase transition in food materials. *Journal of Food Engineering*, **75**(2) (2006), 215–222.
  27. Fasina, O. Thermophysical Properties of Channel Catfish at Freezing Temperatures. *Journal of Agricultural Science and Technology*. **B2**(2012), 1287-1292.
  28. Ding, X., Zhang, H., Wang, L., Qian, H., Qi, X., Xiao. Effect of barley antifreeze protein on thermal properties and water state of dough during freezing and freeze-thaw cycles. *Food Hydrocolloids*, **47** (2015), 32-40.

## EFFECT OF CARAWAY ESSENTIAL OIL ON PORK COOKED SAUSAGE QUALITY

Scientific paper

Branislav Šojić<sup>1\*</sup>, Vladimir Tomović<sup>1</sup>, Natalija Džinić<sup>1</sup>, Jovo Savanović<sup>2</sup>, Danica Savanović<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia

<sup>2</sup>MI "DIM-DIM" d.o.o., Laktaši, Bosnia and Herzegovina

<sup>3</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, Bosnia and Herzegovina

\*Corresponding author: E-mail address: bsojic@gmail.com (Dr Branislav Šojić)

The purpose of this study was to evaluate the effect of caraway essential oil (CO) on the quality of pork cooked sausages. Pork cooked sausages with different concentrations of CO (1, 2.5 and 5.0 µl/g) and control (without CO) were prepared. pH, thiobarbituric acid-reactive substance (TBARS) values and sensory panel scores have been assessed. The addition of CO had no significant ( $p > 0.05$ ) effect on pH values of pork cooked sausages. The addition of CO (all three concentrations) significantly ( $p < 0.05$ ) decreased TBARS values compared to control. The flavor of sausages produced with the addition of 1 µl/g CO were moderate/large difference ( $p < 0.05$ ) compared to control. This study shows the significant antioxidant activity of caraway essential oil, as well as potential of its utilization in production of pork cooked sausages to enhance quality.

Keywords: caraway essential oil; pork cooked sausage; quality

### INTRODUCTION

Cooked sausages represent the most popular type of meat products, making up even 50% of the total industrial production of meat in Serbia [1, 2].

Variability of raw materials (meat, spices and other ingredients), high temperatures in thermal treatment, as well as, different storage conditions, affect chemical [3, 4], microbiological [5] and sensory degradation [3] of cooked sausages.

One of the most common causes of chemical degradation is lipid oxidation [2, 6]. Lipid oxidation leads to negative changes in color, flavor, taste and texture, as well as to a decrease in the nutritional value of the product [3, 7].

Antioxidants are used in order to reduce the lipid oxidation. Due to potentially toxic and carcinogenic effects of synthetic antioxidants (BHT, BHA), numerous studies have been focused at research on natural antioxidants [2, 4, 8, 9, 10].

The most commonly used natural antioxidants in meat products are essential plant oils and herbal extracts. Numerous studies shown that essential oils, owing to different volatile, natural, aromatic compounds, beside antioxidant possess also, antimicrobial and anti-inflammatory properties [11, 12].

Caraway has been used in traditional medicine (for treatment of opportunistic infections), as a spice, in folk medicine and in the pharmacy and food industries. The major components in the composition of the caraway essential oil are oxygenated monoterpenes [13]. Caraway essential oil also contains other active components which exhibit antiradical activity against the DPPH radical and contribute to the reduction of the lipid peroxidation [13, 14].

Hence, the aim of this study was to assess the effects of different concentrations (1.0-5.0 µL/g) of

caraway essential oil addition on antioxidant activity in pork cooked sausages. PH and sensory characteristics of color and flavor were also determined.

## MATERIAL AND METHODS

### Preparation of cooked sausage

Cooked sausages were produced in local industrial plant. The main mixture consisted of meat from pork shoulder (14.0 kg), pork back fat (5 kg), pork skin emulsion (5 kg), ice water (4.5 kg), textured soy protein (0.6 kg), nitrite salt (0.54 kg) and spice mix (Lay Gewurze OHG, Germany) (0.25 kg). The minced meat was mixed with all other ingredients in a bowl chopper (Taifun 200, Nowicki, Poland) to obtain sausage batter. Caraway essential oil (CO) was purchased from Herba doo (Belgrade, Serbia).

CO was added to the sausage batters at concentration of 1.0  $\mu\text{L/g}$  (CO1), 2.5  $\mu\text{L/g}$  (CO2) and 5.0  $\mu\text{L/g}$  (CO3). The sausage batter without caraway essential oil addition was used as control. All batches were stuffed into artificial cellulose casings (diameter of 40mm) and pasteurized (in steam at 75°C) until an internal temperature of 72°C was reached. Immediately after the heating process sausages were cooled and stored in cooling chamber (to 4°C) until analysis.

Processing was repeated three times for each batch (control, CO1, CO2 and CO3).

### PH determination

The pH of samples was measured using the portable pH meter Testo 205 (Testo AG, USA) equipped with a combined penetration tip with temperature probe. PH was measured on three samples from each batch in duplicate.

### TBARS determination

TBARS (2-thiobarbituric acid reactive substances) test was performed according to the method of Bostoglou et al. [15], with modifications described in Šojić et al. [2]. TBARS values were expressed as milligrams of malondialdehyde per kilogram of sample (mg MDA/kg). TBARS test was performed on three samples from each batch in duplicate.

### Difference-from-control test

The difference-control-test was carried out by 7 trained assessors, who were able to discriminate samples in relation to the investigated attributes (color and flavor). The test consisted in the presentation of the control sample, followed by presentation of five coded samples with different concentrations of CO, in random order. Panelists were asked to evaluate the control sample first and then to determine how different the other coded samples were from the control one by rating this difference on a scale from 0 to 6, where 0 = no difference; 1 = very slight difference; 2 = slight/moderate difference; 3 = moderate difference; 4 = moderate/large difference; 5 = large difference; and 6 = very large difference [16].

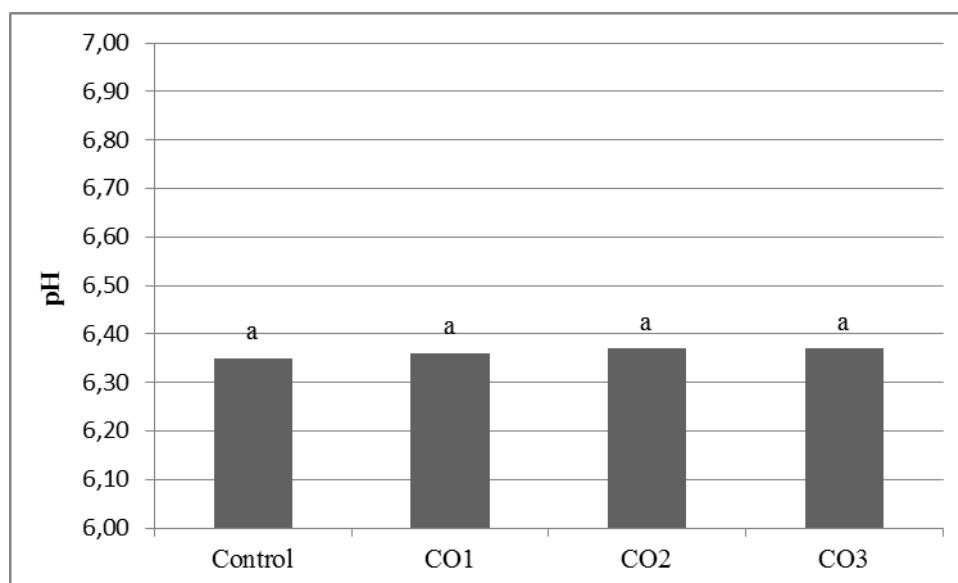
### Statistical analysis

Statistical analysis was carried out using STATISTICA 12.0 (StatSoft, Inc., Tulsa, OK, USA). All data were presented as mean value with their standard deviation indicated (mean  $\pm$  SD). Variance analysis (ANOVA) was performed, with a confidence interval of 95% ( $p < 0.05$ ).

Means were compared by Duncan's multiple range test.

## RESULTS AND DISCUSSION

The effect of caraway essential oil (CO) on the pH values of cooked sausages is shown in figure 1.

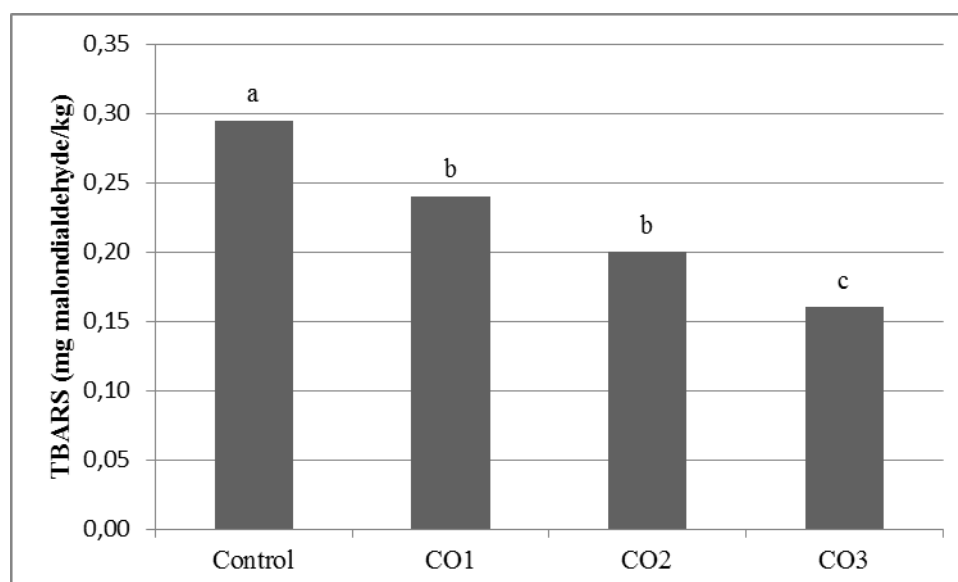


<sup>a</sup>Means with different superscript letters differ significantly ( $p < 0.05$ )

Figure 1. Effect of different concentrations of caraway essential oil (CO) on pH value of pork cooked sausages

The addition of CO had no significantly ( $p > 0.05$ ) effect on pH values of cooked sausages. PH values ranged from 6.35 (control) to 6.37 (CO2; CO3). Obtained results are in agreement with literature data for this type of sausages [12, 17].

Lipid oxidation was evaluated by determining the levels of TBARS (mg malondialdehyde/kg) (figure 2).



<sup>a-c</sup> Means with different superscript letters differ significantly ( $p < 0.05$ )

Figure 2. Effect of different concentrations of caraway essential oil (CO) on TBARS values (mg malondialdehyde/kg) of pork cooked sausages

The addition of CO (all three concentrations) significantly ( $p < 0.05$ ) decreased TBARS values compared to control. The reducing lipid oxidation in cooked sausages could be attributed to the presence of active phytochemicals in caraway essential oil [13, 14]. TBARS values were within a range of 0.16 (CO3) up to 0.30 mg MDA/kg (control). The obtained results very good corresponded with the literature data for similar products in the type of cooked sausages [2, 4].

Sensory panel results are shown in table 1.

Table 1. Effect of different concentrations of caraway essential oil (CO) on sensory properties of pork cooked sausages

Batch	Color	Flavor
Control	0.14±0.38 <sup>c</sup>	0.43±0.53 <sup>c</sup>
CO1	3.43±0.79 <sup>a</sup>	3.86±1.07 <sup>b</sup>
CO2	3.29±0.95 <sup>a</sup>	5.14±0.38 <sup>a</sup>
CO3	2.71±0.95 <sup>ab</sup>	5.86±0.39 <sup>a</sup>

<sup>a-c</sup> Means ± SD with different superscript letters in the same column differ significantly ( $p < 0.05$ ).

Sausages produced with the addition of CO were darker and redder compared to control. In this study, all three concentrations of CO significantly ( $p < 0.05$ ) influenced intensity of flavor. The addition of CO in concentrations of 1.0 affected to moderate/large differences of flavor. However, large difference to very large differences of flavor was observed for CO2 and CO3 comparing to control.

## CONCLUSIONS

It can be concluded that the caraway essential oil, used in concentration of 1 µL/g (CO1) retarded lipid oxidation and improved color of cooked sausages, with moderate to large alteration of the original flavor of cooked sausages. Hence, caraway essential oil, such as natural plant material, could be successfully used as quality enhancer in pork cooked sausages.

## Acknowledgements

Research was financially supported by the Provincial secretariat for higher education and scientific research, Autonomous Province of Vojvodina, Republic of Serbia No 142-451-3626/2016-01 (Development of meat products with reduced nitrite content).

## LITERATURE

1. Šojić, B., Petrović, Lj., Pešović, B., Tomović, V., Jakanović, M., Džinić, N., Salitrežić, P. The influence of inulin addition on the physico-chemical and sensory characteristics of reduced-fat cooked sausages. *Acta Periodica Technologica*, **42**(2011), 157–164.
2. Šojić, B., Tomović, V., Kocić-Tanackov, S., Škaljac, S., Ikonić, P., Džinić, N., Živković, N., Tasić, T., Kravić, S. Effect of nutmeg (*Myristica fragrans*) essential oil on the oxidative and microbial stability of cooked sausage during refrigerated storage. *Food Control*, **54** (2015), 282–286.
3. Hayes, J.E., Stepanyan, V., Allen, P., O'Grady, M.N., Kerry, J.P. Evaluation of the effects of selected plant-derived nutraceuticals on the quality and shelf-life stability of raw and cooked pork sausages. *LWT - Food Science and Technology*, **44** (2011), 164–172.
4. Kulkarni, S., De Santos, F.A., Kattamuri, S., Rossi, S.J., Brewer, M.S. Effect of grape seed extract on oxidative, colour and sensory stability of pre-cooked, frozen, re-heated beef sausage

- model system. *Meat Science*, **88** (2011), 139–144.
5. Sachindra, N.M., Sakhare, P.Z., Yashoda, K.P., Rao, D.N. Microbial profile of buffalo sausage during processing and storage. *Food Control*, **16** (2005), 31–35.
6. de Almeida, P., de Lima, S., Costa, L., de Oliveira, C., Damasceno, K., dos Santos, B., Campagnol, P. Effect of jabuticaba peel extract on lipid oxidation, microbial stability and sensory properties of Bologna-type sausages during refrigerated storage. *Meat Science*, **110** (2015), 9–14.
7. Qi, S., Zhou, D. Lotus seed epicarp extract as potential antioxidant and anti-obesity additive in Chinese Cantonese Sausage. *Meat Science*, **93** (2013), 257–262.
8. Huang, B., He, J., Ban, X., Zeng, H., Yao, X., Wang, Y. Antioxidant activity of bovine and porcine meat treated with extracts from edible lotus (*Nelumbo nucifera*) rhizome knot and leaf. *Meat Science*, **87** (2011), 46–53.
9. Lorenzo, J.M., González-Rodríguez, R.M., Sánchez, M., Amado, I.R., Franco, D. Effects of natural (grape seed and chestnut extract) and synthetic antioxidants (butylatedhydroxytoluene, BHT) on the physical, chemical, microbiological and sensory characteristics of dry cured sausage “chorizo”. *Food Research International*, **54** (2013), 611–620.
10. Zhang, L., Lin, Y.H., Leng, X.J., Huang, M., Zhou, G.H. Effect of sage (*Salvia officinalis*) on the oxidative stability of Chinese-style sausage during refrigerated storage. *Meat Science*, **95**(2013), 145–150.
11. Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J.A. Antibacterial activity from different essential oil obtained from spices widely used in Mediterranean Diet. *International Journal of Food Science and Technology*, **43**(2007), 526–531.
12. Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., Fernández-López, J., Pérez-Álvarez, J.A. Effect of adding citrus fibre washing water and rosemary essential oil on the quality characteristics of a bologna sausage. *LWT - Food Science and Technology*, **43** (2010), 958–963.
13. Samojlik, I., Lakić, N., Mimica-Dukić, N., Đaković-Švajcer, K., Božin, B. Antioxidant and Hepatoprotective Potential of Essential Oils of Coriander (*Coriandrum sativum* L.) and Caraway (*Carum carvi* L.) (Apiaceae). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **58** (2010), 8848–8853.
14. Krkić, N., Šojić, B., Lazić, V., Petrović, Lj., Mandić, A., Sedej, I., Tomović, V., Džinić, N. Effect of chitosan-caraway coating on lipid oxidation of traditional dry fermented sausage, *Food Control*, **32** (2014), 719–723.
15. Botsoglou, N.A., Fletouris, D.J., Papageorgiou, G.E., Vassilopoulos, V.N., Mantis, A.J., Trakatellis, A.G. Rapid, sensitive and specific thiobarbituric acid method for measurement of lipid peroxidation in animal tissue, food and feedstuff samples. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **42** (1994), 1931–193.
16. Meilgaard, M., Civille, G., Carr, B. (Ed.): *Sensory evaluation techniques*, Taylor & Francis Group, New York (2006).
17. de Oliveira, T., de Carvalho, S., de Araújo Soares, R., Andrade, M., das Graças Cardoso, M., Mendes Ramos, E., Piccoli, R. Antioxidant effects of *Satureja montana* L. essential oil on TBARS and colour of mortadella-type sausages formulated with different levels of sodium nitrite. *LWT-Food Science and Technology*, **45** (2012), 204–212.

# **SADRŽAJ HISTAMINA U KOMERCIJALNIM PREHRAMBENIM PROIZVODIMA NA TRŽIŠTU REPUBLIKE SRPSKE/BOSNE I HERCEGOVINE**

**Naučni rad**

Vesna Gojković<sup>1\*</sup>, Danica Savanović<sup>2</sup>, Dragan Vujadinović<sup>1</sup>, Milan Vukić<sup>1</sup>, Radoslav Grujić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet Banja Luka

e-mail: [vesna.gojkovic@yahoo.com](mailto:vesna.gojkovic@yahoo.com)

Različite vrste prehrambenih proizvoda mogu da sadrže određenu količinu histamina. Zbog nedostatka enzima potrebnih za njegovu razgradnju, u organizmu čovjeka histamin može da izazove reakcije čiji su simptomi slični simptomima alergijskih reakcija na neke sastojke iz hrane. To može stvoriti ozbiljne probleme po zdravlje jednog broja osoba.

Cilj ovog rada je bio da se utvrdi bezbjednost prehrambenih proizvoda na domaćem tržištu i uticaj eventualno prisutnog histamina na zdravlje ljudi, te da se da doprinos naporima da se odredi dozvoljeni sadržaj ovog sastojka u različitim prehrambenim proizvodima. Sadržaj histamina je određen enzimsko-imunohemijskom metodom (ELISA). Sadržaj histamina je određen u pet grupa prehrambenih proizvoda: konzervisane ribe, paštete, sirevi, sirni namazi i jogurt. U prvoj grupi proizvoda (konzervisana riba) najmanji sadržaj histamina je 15,9 µg/kg, a najveći 32,2 µg/kg. U drugoj grupi proizvoda najmanji sadržaj je bio 12,6 µg/kg, a najveći sadržaj je 31,2 µg/kg. U trećoj grupi sadržaj histamina se kretao u rasponu od 34,4 µg/kg do 39,0 µg/kg, kod sira sa najvećim sadržajem mliječne masti. U grupi sirnih namaza najmanji sadržaj histamina je bio 2,6 µg/kg, a najveći 40,4 µg/kg, dok se sadržaj histamina u grupi jogurta kreće u rasponu od 2,4 µg/kg do 15,5 µg/kg. U svim ispitivanim grupama proizvoda sadržaj histamina je bio manji od 100 mg/kg, što predstavlja dozvoljenu količinu histamina u mesu ribe.

**Ključne riječi:** histamin, ELISA, proizvodi na tržištu Republike Srpske/Bosne i Hercegovine

## **UVOD**

Histamin ( $\beta$ -imidazol-etilamin) je heterociklični primarni amin koji pripada grupi biogenih amina. Biogeni amini su niskomolekularna organska jedinjenja čija masa ne prelazi 200 Da [1]. S obzirom da su biološki aktivna jedinjenja, oni mogu negativno uticati na zdravlje potrošača. Ako se hranom unese veća količina histamina, to može izazvati trovanje [2]. Pod uticajem enzima histidin-dekarboksilaze, histamin nastaje iz slobodne aminokiseline L-histidin [3]. Tokom kvarenja namirnica, a pod uticajem nekontrolisanih mikrobioloških procesa, može nastati mala količina histamina.

U organizmu živih bića endogeni histamin ima važnu ulogu, gdje učestvuje u brojnim fiziološkim i patološkim procesima: snabdijevanje organa krvlju, lučenje hormona, sekrecija hormona u želucu i crijevima, motilitet crijeva i anafilaksija [1]. Osim, u organizmu živih bića, histamin može biti prisutan i kao sastojak u raznovrsnoj hrani i piću. Histamin prisutan u hrani, rezultat je rasta bakterije koja posjeduje enzim histidin-dekarboksilazu.

Sadržaj histamina u prehrambenim proizvodima zavisi od prirode proizvoda, procesa sazrijevanja, stepena svježine proizvoda, kao i uslova skladištenja [3]. Visok sadržaj histamina se nalazi u hrani bogatoj proteinima i fermentisanoj hrani. U ovu grupu prehrambenih proizvoda, najčešće spadaju meso ribe, sir i proizvodi od sira, prerađevine od mesa i mesa brojlera, te vino i pivo.

Mala količina histamina, unesena hranom, izaziva blage simptome kao što su: glavobolja, povraćanje, povišena temperatura, osip po koži, respiratorni distres sindrom, srčani i crijevni problemi [4]. Ukoliko se u organizam unese velika količina histamina, kada dospije u krvotok živih bića, on može izazvati trovanje opasno po život. U ovom slučaju simptomi se javljaju pola sata do sat vremena nakon obroka. Posljedice trovanja su prvo vidljive na krvnim sudovima i glatkim mišićima. Nakon toga javljaju se sljedeći simptomi: glavobolja, sekrecija iz nosa, bronhospazam, tahikardija, hipotenzija, otok oko očiju i urtikarija.

Količina histamina, koja može izazivati trovanje, zavisi od osjetljivosti osoba. Osjetljivost pojedinca na djelovanje histamina nastaje zbog smanjene aktivnosti sljedećih enzima: monoamino-oksidge (MAO), diamino-oksidge (DAO) i histamin-N-metil transferaze (HMT) koji su odgovorni za intoleranciju na histamin [3, 5]. Ljudsko tijelo je u stanju da metabolizuje veći sadržaj histamina iz gastrointestinalnog trakta, ali u slučaju smanjene aktivnosti enzima (MAO, DAO i HMT) ili u slučaju visokog unosa histamina hranom (200-500 mg/kg), dolazi do akumulacije i trovanja. Zabilježeni su slučajevi u kojima do trovanja histaminom dolazi konzumacijom i drugih namirnica (meso i proizvodi od mesa, sir i njegovi proizvodi, vino), a ne samo mesa ribe [3].

Količina histamina u hrani i piću se može koristiti kao pokazatelj svježine, bezbjednosti i kvaliteta proizvoda [6, 7]. Zbog potencijalne opasnosti po zdravlje ljudi, određivanje sadržaja histamina u hrani i piću je izuzetno važno. Za određivanje sadržaja histamina u prehrambenim proizvodima koriste se različite tehnike i različite metode (HPLC metode u kombinaciji sa pred-kolonskom i post-kolonskom derivatizacijom, ultra visoko-pritisna tečna hromatografija UHPLC, ELISA) [3].

ELISA (enzimsko-imunohemijska metoda) se pokazala kao najbolja za rutinska određivanja, jer ima određene prednosti u odnosu na druge tehnike: potrebna mala količina uzorka, jednostavna priprema uzorka, jednostavno izvođenje, niska cijena analize i mogućnost istovremenog ispitivanja velikog broja uzoraka. Međutim, kao glavni nedostaci ELISA tehnike su pojava "cross-reactivity" i mogućnost dobijanja lažno pozitivnih rezultata. "Cross-reactivity" predstavlja sposobnost jedinjenja koja imaju strukturu sličnu ispitivanoj supstanci da sa antitijelima reaguju na isti način kao ispitivano jedinjenje [8].

U Evropskoj Uniji kritične količine histamina u ribi su određene *Pravilnikom o mikrobiološkim kriterijumima za hranu* (2008). U Republici Srpskoj/Bosni i Hercegovini utvrđen je maksimalno dozvoljeni sadržaj histamina samo u mesu ribe i proizvodima od ribe (100 mg/kg) zbog čega su autori sebi postavili za cilj da odrede sadržaj histamina u drugim proizvodima i time daju doprinos unapređenju propisa kroz definisanje količine histamina u drugim vrstama prehrambenih proizvoda. Pored toga, cilj rada je da se kroz analizu rizika na prisustvo histamina u prehrambenim proizvodima, doprinese unapređenju ukupne bezbjednosti potrošača prehrambenih proizvoda, kupljenim na domaćem tržištu.

## MATERIJAL I METODE

### *Materijal*

Uzorci u kojima je određivan sadržaj histamina nabavljeni su na tržištu Republike Srpske/Bosne i Hercegovine i podijeljeni u pet grupa prehrambenih proizvoda: konzerve od mesa ribe (14 proizvoda), paštete (6 proizvoda), sirevi (6 proizvoda), sirni namazi (10 proizvoda) i jogurt (9 proizvoda). U okviru grupe „konzerve od mesa ribe“ ispitivane su konzerve od mesa tune i mesa sardine različitih proizvođača. Uzorci iz ostalih grupa (sirevi, sirni namazi i jogurti) nabavljeni su u redovnoj trgovačkoj mreži, pri čemu su se uzorci iz iste grupe proizvoda međusobno razlikovali prema sadržaju mliječne masti.

Za određivanje sadržaja histamina u prehrambenim proizvodima korišten je kit (Immunolab GmbH, Histamine ELISA, D- Kassel, Germany) [9]. U sastavu test kita nalazi se set pripremljenih



hemikalija: serija standarda histamina, histamin enzim-konjugat, rastvor za ispiranje, reagens za razvoj boje, stop reagens (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i 96 bunarića za analizu. Standardi histamina su sljedećih koncentracija: 0, 2, 4, 10, 40 i 100 ng/ml. Čuvanje i upotreba kita je vršeno prema uputstvu proizvođača [9].

### *Metode rada*

Sadržaj histamina u ispitivanim prehrambenim proizvodima nabavljenim na tržištu RS/BiH je određen enzimsko-imunohemijskom metodom – ELISA. Ova metoda omogućava brzi "screening" ispitivane supstance. Kod ove metode kvantitativno određivanje koncentracije ispitivane supstance vrši se mjerenjem intenziteta boje proizvoda, koji nastaje u reakciji između enzima i dodatog supstrata. Intenzitet boje se određuje pomoću ELISA čitača, mjerenjem apsorbancije [3].

**Priprema uzorka.** Uzorci mase 10 g ( $\pm$  0,001) su homogenizovani sa 50 ml 0,1 M hlorovodonične kiseline (HCl) pomoću miksera (Ultra-Turrax, IKA T25 digital, 11000 obrtaja u minuti) u trajanju od 5 minuta. Homogenizovani uzorci su potom centrifugirani na 3000 obrtaja u minuti, u trajanju od 10 minuta. Zatim je 500  $\mu$ l uzorka razblaženo sa svježe pripremljenim rastvorom za razblaživanje u odnosu 1:2. U pripremljen uzorak mikropipetom je otpipetirano 50  $\mu$ l reagensa za razvoj reakcije, promiješano na šejkeru (Mix Mate, eppendorf, 750 obrtaja u minuti) oko 30-ak sekundi i inkubirano 20 minuta na sobnoj temperaturi i tamnom mjestu. Zatim je dodato 200  $\mu$ l rastvora za neutralizaciju i ponovo vršeno inkubiranje na sobnoj temperaturi. Na ovaj način pripremljen, uzorak je spreman za analizu [9].

**Priprema standarda.** U bunarić sa 500  $\mu$ l standarda mikropipetom se doda 25  $\mu$ l reagensa za razvoj reakcije. Zatim se pažljivo promiješa, na šejkeru (Mix Mate, eppendorf, 750 obrtaja u minuti) oko 30-ak sekundi i inkubira na tamnom mjestu i sobnoj temperaturi u trajanju od 20 minuta. Nakon toga se dodaje rastvor za neutralizaciju (100  $\mu$ l), ponovo promiješa i inkubira 20 minuta na sobnoj temperaturi. Na ovaj način pripremljeni, standardi su spremni za analizu.

**Određivanje sadržaja histamina.** U bunariće sa pripremljenim uzorcima i standardima (100  $\mu$ l) se dodaje antitijelo-histamina (50  $\mu$ l). Da bi se spriječila kontaminacija, ili da neke nečistoće ne bi dospjele u bunariće, za vrijeme inkubiranja se ploča sa bunarićima prekrije plastičnom folijom. Nakon 45 minuta inkubiranja vrši se ispiranje bunarića svježe pripremljenim rastvorom za ispiranje, koji je prethodno razblažen sa vodom u odnosu 1:9. Ispiranje se vrši 3 puta, kako bi se uklonio materijal koji se nije vezao. Nakon faze ispiranja, u svaki bunarić (i sa uzorkom i sa standardom) se dodaje 100  $\mu$ l konjugata. Ponovo se prekrije plastičnom folijom i inkubira (45 minuta). Nakon toga, ponovo slijedi faza ispiranja, a zatim se dodaje 100  $\mu$ l supstrata. Zatim supstrat reaguje sa vezanim konjugatom koji je zaostao u bunarićima. Nakon 20 minuta kao rezultat vezivanja razvija se plava boja. Intenzitet plave boje je obrnuto proporcionalan koncentraciji histamina u uzorku. Dodatkom 100  $\mu$ l stop reagensa (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) plava boja prelazi u žutu. Zatim se vrši očitavanje intenziteta boje na ELISA čitaču na 450 nm. Dobijena, žuta boja je stabilna 30 minuta [9]. Za svaki uzorak i standard rađena su po dva ponavljanja.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U dijelu teksta koji slijedi biće predstavljeni dobijeni rezultati određivanja sadržaja histamina u prehrambenim proizvodima, kao i diskusija dobijenih rezultata.

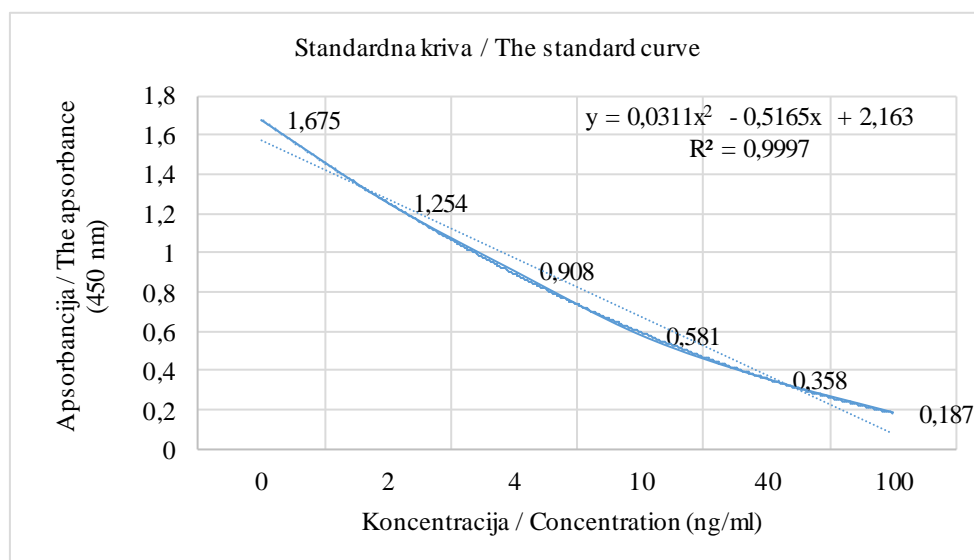
U tabeli 1. su prikazane dobijene vrijednosti apsorbancija za rastvore standarda (rastvori tačno poznate koncentracije) na 450 nm. Mjerenje je potrebno radi određivanja standardne krive, zbog čega je pripremljeno 5 rastvora standarda poznate koncentracije.

Tabela 1. Apsorbancija standarda  
Table 1. The absorbance of the standards

Koncentracija standarda / Concentration of standard (ng/ml)	0	2	4	10	40	100
Apsorbancija / The absorbance (450 nm)	1,675	1,254	0,908	0,581	0,358	0,187

Standardna kriva se određuje kako bi se unutar određenog područja mogli dobiti ispitivani rezultati koji su proporcionalni koncentraciji ispitivane supstance u uzorku.

Na grafikonu 1. je prikazana kvadratna zavisnost koncentracije od apsorbancije. Koeficijent pravca kod kvadratne zavisnosti iznosi  $k=0,9997$ .



Grafikon 1. Standardna kriva  
Figure 1. The standard curve

U tabeli 2. prikazan je sadržaj histamina u ispitivanim uzorcima (konzerve od mesa ribe, paštete, sirevi, sirni namazi i jogurti). U prvoj grupi proizvoda sadržaj histamina je kontrolisan u 14 uzoraka konzerviranih riba koje su dostupne na našem tržištu. Ispitivani su uzorci mesa sardine (7 uzoraka) i uzorci mesa tune (7 uzoraka). Na osnovu dobijenih rezultata, najmanji sadržaj histamina u ovoj grupi je bio 15,9  $\mu\text{g/kg}$  (uzorak mesa sardine), a najveći je bio 32,2  $\mu\text{g/kg}$  (uzorak mesa tune).

U drugoj grupi prehrambenih proizvoda, sadržaj histamina je kontrolisan u 6 uzoraka pašteta koje su dostupne na našem tržištu. Najmanji sadržaj histamina bio je 12,6  $\mu\text{g/kg}$ , a najveći 31,2  $\mu\text{g/kg}$ .

Sadržaj histamina u trećoj grupi (uzoraka sireva sa različitim sadržajem mliječne masti) je kontrolisan u 6 prehrambenih proizvoda. Sadržaj histamina u ovoj grupi je veći, nego kod prethodno ispitivanih grupa. Najmanji sadržaj histamina je bio 34,4  $\mu\text{g/kg}$  (uzorak sira sa 30% mliječne masti), a najveći 39,0  $\mu\text{g/kg}$  kod uzorka sira sa 48% mliječne masti.

Sadržaj histamina je određen u 10 uzoraka sirnih namaza. Najmanji sadržaj histamina u ovoj grupi je bio 2,6  $\mu\text{g/kg}$ , a najveći sadržaj je bio 40,4  $\mu\text{g/kg}$ .

U petoj grupi proizvoda sadržaj histamina je kontrolisan u 9 uzoraka jogurta koji su dostupni na tržištu Republike Srpske/Bosne i Hercegovine. Najmanji sadržaj histamina je bio 2,4  $\mu\text{g/kg}$ , a najveći 15,5  $\mu\text{g/kg}$ . Na osnovu dobijenih rezultata, može se uočiti da je sadržaj histamina u ovoj grupi proizvoda bio niži, nego u ostalim ispitivanim grupama.

Na osnovu dobijenih rezultata, sadržaj histamina u svih 5 grupa prehrambenih proizvoda ne prelazi količinu od 100 mg/kg, koja je određena kao maksimalna dozvoljena količina (količina koja ne izaziva štetne posljedice po zdravlje potrošača) za proizvode od ribe [10, 11].

Tabela 2. Sadržaj histamina u ispitivanim uzorcima kupljenim na tržištu RS/BiH  
Table 2. Histamine content in the analyzed samples purchased on the market in RS/BiH

	Sadržaj histamina / Histamine content (µg/kg)				
	Konzervisane ribe / Canned fish meat	Paštete / Pates	Sirevi / Cheeses	Sirni namazi / Cheese spreads	Jogurti / Yoghurts
Broj uzoraka / Number of samples	14	6	6	10	9
Min vrijednost / Min value (µg/kg)	15,90	12,60	34,40	2,60	2,40
Max vrijednost / Max value (µg/kg)	32,20	31,20	39,00	40,40	15,50
Srednja vrijednost / Mean value (µg/kg)	21,43	18,80	37,20	15,40	4,80
Standardna devijacija / Standard deviation	3,96	6,83	1,69	15,40	4,06

U uzorcima konzervisanog mesa ribe najveći sadržaj histamina je bio 32,2 µg/kg, kod pašteta 31,2 µg/kg, sireva 39,0 µg/kg, sirnih namaza 40,4 µg/kg i jogurta 15,5 µg/kg. Prema istraživanju u osječko-baranjskoj županiji, do trovanja izazvanog histaminom iz industrijski prehrambenog mesa ribe, dolazi ako proizvod sadrži više od 60-100 mg histamina na 100 g konzumirane ribe [12]. Ohrabrujuće je da je sadržaj histamina u ispitivanim uzorcima prehrambenih proizvoda znatno niži i od ove vrijednosti.

U tabeli 3. je prikazano koliko se histamina unese u organizam živih bića konzumiranjem 100 g nekog prehrambenog proizvoda. Sadržaj histamina se najčešće ispituje u ribi. Riječne ribe sadrže 16-19% proteina, a morske ribe 18-23% [13]. Preporučuje se da se 18 mg histidina nalazi u 1 g proteina [14]. U 100 g konzervisane ribe nalazi od 18 do 23 g proteina. Tom prilikom se u organizam unese od 324 do 414 mg histidina (ukoliko u jednom gramu proteina ima 18 mg, kao što je preporučeno). Ako se sav histidin prevede u histamin, to je 324, odnosno 414 mg histamina. Od toga 95% bakterije u crijevima acetiluju i razgrade, te ga na taj način inaktiviraju [13]. Na osnovu navedenih podataka može se pretpostaviti da količine histamina koje ostanu u organizmu su od 16,2 mg do 20,7 mg što je ispod granice koja dovodi do trovanja (60 -100 mg).

U prvoj ispitivanoj grupi "konzerve od mesa ribe", sadržaj proteina se kreće od 18-23% [13]. Tom prilikom se u organizam živih bića putem 100 g proizvoda unese 18-23 g proteina, odnosno 324-414 mg histidina. Ako se sav histidin prevede u histamin, to je 324-414 mg histamina. Od te količine, 95% se razgradi i u organizmu ostane 16,2-20,7 mg histamina.

Sadržaj proteina u grupi pašteta je 8-12%. To znači da se putem 100 g pašteta u organizam unese 144-216 mg histidina (1g proteina sadrži 18 mg histidina). Ako se sav prevede u histamin, to je 144-216 mg histamina. Od toga se 95% razgradi i u organizmu ostane 7,2 mg, odnosno 10,8 mg histamina [14].

U trećoj ispitivanoj grupi proizvoda – sirevi, sadržaj proteina se kreće od 14-25%. Unosom 100 g nekog od ispitivanih sireva, u organizam se unese 14-25 g proteina. S obzirom da je da se u 1g proteina nalazi 18 mg histidina, to znači da se u organizam unese 252-450 mg histidina. Ako se sav

histidin prevede u histamin, onda je to 252-450 mg histamina. Uzimajući u obzir da se 95% histamina razgradi, količina koja ostaje u organizmu je 12,6-22,5 mg histamina.

U ispitivanim sirnim namazima, sadržaj proteina je 13%. Unosom 100 g ovih proizvoda u organizam se unese 13 g proteina, odnosno 234 mg histidina. Ova količina predstavlja i količinu histamina, ukoliko se sav histidin prevede u histamin. Kada se 95% razgradi, u organizmu ostaje 11,7 mg histamina.

Sadržaj proteina u ispitivanim jogurtima je 4%. Unosom 100 g proizvoda u organizam se unese 4 g proteina, odnosno 72 mg histidina. Ukoliko se sav prevede u histamin, onda je to 72 mg histamina. Nakon što se razgradi u organizmu ostaje 3,6 mg histamina.

Tabela 3. Sadržaj proteina, histidina i histamina u 100 g proizvoda

Table 3. The protein, histidine, histamine content

Uzorci Samples	Sadržaj proteina u proizvodu (%) / Protein content (%) of products	Sadržaj histidina (mg) / 100g proizvoda Histidine content (mg) / of 100g products	Sadržaj histamina (mg) / 100g Histamine content (mg) / of 100g products	Zaostala količina histamina u organizmu (mg) Histamine residual amounts in the body (mg)
Konzerve od mesa ribe / Canned fish meat	18-23	324-414	324-414	16,2-20,7
Paštete / Pates	8-12	144-216	144-216	7,2-10,8
Sirevi / Cheese	14-25	252-450	252-450	12,6-22,5
Sirni namazi / Cheese spreads	13	234	234	11,7
Jogurti / Yoghurts	4	72	72	3,6

Prisustvo histamina u hrani nepovoljno djeluje na zdravlje potrošača i smanjuje bezbjednost i kvalitet prehrambenih proizvoda, ali nije zapaženo da utiče na senzorna svojstva hrane. Postojeći propisi definišu maksimalno dozvoljenu količinu histamina samo u mesu ribe, ali zbog stalnog porasta broja ljudi koji su osjetljivi na njegovo prisustvo u hrani potrebno je odrediti dozvoljenu dozu i uvesti obaveznu kontrolu njegovog prisustva u hrani.

Uzimajući u obzir štetne posljedice koje može izazvati prisustvo histamina u prehrambenim proizvodima, neophodno je ograničiti njegovo prisustvo na najniži mogući nivo. Da bi se to postiglo, osnovne sirovine koje se koriste u proizvodnji trebaju biti visokog nivoa kvaliteta. Higijena tokom procesa proizvodnje je izuzetno važna, kao i da proizvodnim procesom rukovodi stručno i kompetentno osoblje. Osim procesa proizvodnje, posebna pažnja se pridaje uslovima transporta i skladištenja. Rast i aktivnost mikroorganizama koji dekarboksilacijom prevode histidin u histamin tokom kvarenja namirnica treba inhibirati.

Potrošači koji su osjetljivi na prisustvo histamina u hrani, treba da budu upoznati u kojim namirnicama ga ima i u kojim količinama. Takvim osobama se preporučuje izbjegavanje prehrambenih proizvoda koji sadrže histamin.

Analizom prehrambenih proizvoda koji su nabavljeni na tržištu Republike Srpske/Bosne i Hercegovine u ovom radu je dokazano da je sadržaj histamina u okviru dozvoljenih granica. U našoj zemlji je *Pravilnikom o hrani životinjskog porijekla* utvrđeno da je dozvoljen sadržaj histamina 100 mg/kg računato za ribu i proizvode od ribe [10]. S obzirom da se svi ispitivani proizvodi zbog svog nutritivnog sastava, preporučuju u svakodnevnoj ishrani, neophodna je

redovna kontrola sadržaja histamina. Radi zaštite potrošača prehrambena industrija treba insistirati da se i u ostalim proizvodima definiše dozvoljen sadržaj histamina.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih u ovom radu i njihove diskusije može se zaključiti da:

Sadržaj histamina u pet grupa proizvoda kupljenih na tržištu Republike Srpske/Bosne i Hercegovine kretao se u rasponu od 2,4 µg/kg (najmanji) do 40,4 µg/kg (najveći), pri čemu je najviši prosječni sadržaj histamina bio u grupi 3, kod sireva (37,17 µg/kg).

Izmjerene vrijednosti histamina su niže od sadržaja histamina koji je u propisima određen kao maksimalno dozvoljena vrijednost u mesu ribe (100 mg/kg) ili vrijednosti za koju se smatra da može imati toksično djelovanje (60-100 mg/kg).

Prosječni dnevni unos histamina konzumiranjem proizvoda iz ispitivanih grupa je 241,2 mg. Budući da se od te količine 95% histamina razgradi u organizmu, u cilju smanjenja rizika od trovanja hranom, potrebno je definisati maksimalno dozvoljenu količinu histamina i za druge prehrambene proizvode.

## LITERATURA

- [1] Vranešić Bender, D., Verbanac, D., Krznarić, Ž. Intolerancija na histamin. *Medix*, 86 (2010), 174-178.
- [2] Naila, A., Flint, S., Fletcher, G., Bremer, P., Meerdink, G. Control of biogenic amines in food - existing and emerging approaches. *Journal of food science*, 75(7) (2010), 139-150.
- [3] Šimat, V. Usporedba dva komercijalna testa za kvantitativnu analizu histamina u ribi. *Meso* 12 (6) (2010), 333-341.
- [4] Boodmer, S., Imark, C., Kneubuhl, M. Biogenic amines in foods - histamine and food processing. *Inflammation research* 48 (1999), 296-300.
- [5] Sato, T., Horiuchi, T., Nishimura, I. Simple and rapid determination of histamine in food using a new histamine dehydrogenase from *Rhizobium sp.* *Analytical biochemistry* 346 (2005), 320-326.
- [6] Stojanović, S., Z., Mehmeti, E., Kalcher, K., Guzsvany, V., Stanković, M. D. SWCNT modified carbon paste electrode as an electrochemical sensor for histamine determination in alcoholic beverages in *Food analytical methods*. Springer (2016).
- [7] Serrar, D., Brebant, R., Bruneau, S., Denoyel, G. The development of a monoclonal antibody-based ELISA for the determination of histamine in food: application to fishery products and comparison with the HPLC assay. *Food chemistry* 54 (1995), 85-91.
- [8] Kos, J., Aflatoksini: analiza pojave, procena rizika i optimizacija metodologije određivanja u kukuruzu i mleku. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2015.
- [9] Immunolab GmbH. Enzyme immunoassay for the Quantitative determination of histamine in food. Germany (2014).
- [10] Pravilnik o higijeni hrane životinjskog porijekla. Službeni glasnik Bosne i Hercegovine 103/12, 28/14.
- [11] Commission regulation (EC) No 2073/2005 on microbiological criteria for foodstuffs. Official journal of the European Union.

[12] Zavod za javno zdravstvo osječko-baranjske županije. Dostupno na <http://www.zzjzosijsjek.hr> (23.07.2016).

[13] Dojčinović, S. Magistarska teza. Dostupno na: [www.virsvb.com/.../Magistarska%20teza%20S%20Dojcinovic](http://www.virsvb.com/.../Magistarska%20teza%20S%20Dojcinovic) (24.07.2016).

[14] National Institutes of Health. Nutrient recommendations. Dostupno na: [https://ods.od.nih.gov/Health Information/Dietary Reference](https://ods.od.nih.gov/Health%20Information/Dietary%20Reference) (23.07.2016).

## **HISTAMINE CONTENT IN COMMERCIAL FOOD PRODUCTS SOLD ON THE MARKET OF THE REPUBLIC OF SRPSKA/BOSNIA AND HERZEGOVINA**

Vesna Gojković<sup>1\*</sup>, Danica Savanović<sup>2</sup>, Dragan Vujadinović<sup>1</sup>, Milan Vukić<sup>1</sup>, Radoslav Grujić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik

<sup>2</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology Banja Luka

e-mail: vesna.gojkovic@yahoo.com

Different types of food products can contain a certain amount of histamine. Due to lack of enzymes required for its degradation, in human body, histamine can cause reactions with symptoms similar to the symptoms of allergic reactions to certain ingredients in food. It can cause serious health problems for some people. The aim of this study was to determine the safety of food products in the local market and the effect of possibly presented histamine to human health and to contribute to the efforts to determine the acceptable content of this ingredient in various food products. Histamine content was determined by enzyme-immunochemical method (ELISA). Histamine content was determined within five groups of food products: canned fish, pates, cheeses, cheese spreads and yoghurt. In the first group of products (canned fish) the minimum content of histamine was 15.9 µg/kg, and the highest was 32.2 µg/kg. In the second group of products the lowest content was 12.6 µg/kg, and the highest content was 31.2 µg/kg. In the third group, the content of histamine ranged from 34.4 µg/kg to 39.0 µg/kg in cheese with the highest fat content. In the group of cheese spreads the lowest histamine content was 2.6 µg/kg, and the highest was 40.4 µg/kg, while the content of histamine in the group of yoghurts ranged from 2.4 µg/kg to 15.5 µg/kg. In all of the groups, the content of histamine was less than 100 mg/kg, which is permitted amount of histamine in the flesh of fish.

Key words: histamine; ELISA; Republic of Srpska/Bosnia and Herzegovina

## ORGANSKA POLJOPRIVREDNA PROIZVODNJA U REPUBLICI SRPSKOJ

Stručni rad

Obrenija Kalamanda<sup>1</sup>, Ljiljana Stojanović-Bjelić<sup>2</sup>, Rosa Bajčić<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Univerzitet za poslovne studije Banja Luka, obrenija2009@hotmail.com

<sup>2</sup> Panevropski univerzitet „Apeiron“ Banja Luka, ljiljana.v.stojanovicbjelic@apeiron-edu.eu

<sup>3</sup> K. P. Vodovod Gradiška, Banja Luka, Republika Srpska, BiH

Organska poljoprivreda je sistem upravljanja proizvodnjom kojom se unapređuje biodiverzitet, kruženje materije u prirodi, biološka aktivnost zemljišta i zaštita životne sredine. Organska, biološka ili ekološka poljoprivredna proizvodnja se odvija bez upotrebe veštačkih đubriva i sintetičkih preparata za zaštitu biljaka. U organskoj poljoprivrednoj proizvodnji se koriste organska đubriva ili prirodna mineralna đubriva, kao prirodne, biološke metode zaštite biljaka. Zasniva se na minimalnoj upotrebi materija koje nisu poreklom sa farmi i na proizvodnoj praksi koja uspostavlja, održava i unapređuje organsku ravnotežu. Organsku poljoprivrednu proizvodnju je moguće uspostaviti na duži period, ako se organizuje na principu zaštite čovekovog zdravlja i životne sredine.

U poslednjoj deceniji izveštaji o negativnim efektima intenzivne poljoprivredne proizvodnje na kvalitet vode i zemljišta, biodiverzitet, kao i na dobrobit životinja, pokrenuli su zabrinutost u društvu u vezi načina na koji se proizvodi hrana koju jedemo. Zbog toga potrošači zahtevaju zdravstveno bezbednu hranu koja je proizvedena na takav način da ne nanosi štetu životnoj sredini ili se loše odnosi prema životinjama i koja omogućava vitalnu ruralnu ekonomiju.

Organska poljoprivredna proizvodnja ima za cilj da unapredi zdravlje i produktivnost uzajamno zavisnih zajednica, života zemljišta, biljaka, životinja i čoveka, odnosno proizvodnja zdravstveno bezbedne, kvalitetne hrane na ekološki održiv način.

Cilj rada je da se sagleda i analizira organska poljoprivredna proizvodnja na području Republike Srpske, da se utvrdi broj poljoprivrednih proizvođača i ukupne registrovane površine pod organskom proizvodnjom. Polazeći od predmeta istraživanja u radu bi trebalo proveriti i potvrditi nultu hipotezu. Nulta hipoteza istraživanja je da se na području Republike Srpske proizvodi organska hrana, kako u biljnoj tako i u animalnoj proizvodnji.

Ključne reči: organska proizvodnja, zdravstveno bezbedna hrana, područje.

### UVOD

Priroda je postojala sa svojim biljnim i životinjskim svetom hiljadama godina pre pojave čoveka. Živi svet se stalno razvijao i obnavljao po prirodnim zakonitostima. Sa pojavom čoveka počelo se razvijati stočarstvo i zemljoradnja. Životna sredina je taj uticaj podnosila vekovima, jer se nije remetila biološka ravnoteža. Poslednjih četrdesetak godina konvencijalna poljoprivredna proizvodnja prouzrokovala je razna oštećenja u prirodi. Nastala su zasljenjena i zakiseljena zemljišta, upotrebom sintetičkih sredstava u zaštiti uzgajanih kultura degradirana su zemljišta, zagađene su podzemne i površinske vode, nagomilavao se azot i pojavile su se rezistentne štetočine i bolesti. Čovek je morao da se prilagodi novonastalim uslovima, koristeći nova saznanja, uspostavljajući način proizvodnje u skladu sa prirodom, odnosno uspostavljajući organsku

proizvodnju. Pravila definisana na nivou udruženja proizvođača nisu imala pravne osnove, članstvo u Udruženju je značilo potpuno poštovanje metoda organske proizvodnje. Zahtevi velikog broja proizvođača su bili da se uspostavi sistem oznake organskih proizvoda, za koje su spremni da plate više dobro poznati kvalitet hrane, poreklo hrane i metode proizvodnje hrane. Reakcija na sve izraženiju ekološku degradaciju, pogoršanje kvaliteta hrane i sve većeg ugrožavanja zdravlja ljudske populacije, razvila se organska (alternativna, ekološka, biološka) poljoprivreda. U novijem periodu u svetu, a posebno u najrazvijenijim evropskim zemljama kvalitet hrane se tretira kao determinanta unapređivanja zdravlja i stvaralačke moći stanovništva. Rastom proizvodnje i potrošnje hrane stvaraju se uslovi za rast i razvoj životnog standarda. Ove okolnosti na svetskom i evropskim tržištu uslovljavaju rast tražnje organski kvalitetnih agrarnih proizvoda. U skladu sa ovim i na području Republike Srpske stvaraju se mogućnosti za rast proizvodnje zdravstveno bezbedne hrane i za podsticanje izvoza ovih proizvoda. U sagledavanju značaja zasnivanja i razvoja održive poljoprivrede i njene organske proizvodnje, polazi se od činjenice da Republika Srpska raspolaže komparativnim, kvalitetnim i raznovrsnim prirodnim resursima (zemljišnim, vodnim i biodiverzitetom flore i faune). U strukturi poljoprivrednog zemljišta dominiraju bašte i oranice sa 41,3%, pašnjaci sa 36,7%, livade sa 18,1%, voćnjaci sa 3,5%, vinogradi sa 18,1%, ribnjaci sa 0,1% i bare 0,1% (1). Kao odraz ovakvih prirodnih resursa, za razvoj naše poljoprivrede postoji značajni genetski potencijal, kao i pogodna i raznovrsna klima za podsticanje visokoproduktivne i raznovrsne poljoprivredne proizvodnje. Uporedo sa održivim razvojem poljoprivrede stvaraju se i mogućnosti za usmeravanje razvoja ukupne agroindustrijske proizvodnje, biološko-kvalitetne hrane za domaće i svetsko tržište. U svojoj osnovi, organska poljoprivreda predstavlja najstariji oblik poljoprivrede na zemlji.

Organska poljoprivreda ima za cilj proizvodnju hrane visokog kvaliteta, razvoj održive poljoprivrede uz očuvanje ekosistema, održavanje i povećanje plodnosti zemljišta preko uzgoja mahunarki, primene zelenišnog i stajskog đubriva ili biljaka sa dubokim korenem u višegodišnjem plodoredu i dodavanje kompostirane ili nekompostirane organske materije u zemljište. Pri organskoj proizvodnji se podrazumeva maksimalno korišćenje obnovljivih izvora energije, održavanje genetske raznovrsnosti agro i ekosistema i zaštite životne sredine, smanjenje svih oblika zagađivanja koji mogu da budu posledica poljoprivredne proizvodnje kako bi se stvorili uslovi za zadovoljenje osnovnih životnih potreba poljoprivrednih proizvođača, sticanje odgovarajuće dobiti i zadovoljenja sopstvenim radom.

Organska ili ekološka poljoprivreda je proizvodnja hrane bez upotrebe sintetičkih i veštačkih hemikalija, gde je zabranjeno korišćenje svih sintetičkih đubriva, pesticida, genetički modifikovanih organizama, a nadgleda se i lečenje životinja. Stalna potreba povećanja produktivnosti proizvodnje, dovela je do: nekontrolisanog korišćenja agrohemikalija, intenzivne primene teške poljoprivredne mehanizacije u obradi zemljišta i ugrožavanja prirodnih procesa. Sve je to dovelo do značajnog narušavanja kvaliteta životne sredine. Organska poljoprivreda efikasno rešava ove probleme, jer nudi humaniji način proizvodnje hrane. U prvi plan stavlja zdravlje čoveka i poštuje prirodnu ekološku ravnotežu izbegavajući zagađivanje okoline. Organska poljoprivreda predstavlja čitav sistem upravljanja proizvodnjom koji promoviše ozdravljenje ekosistema, uključujući biodiverzitet i biološke cikluse. Za cilj ima proizvodnju hrane visokog kvaliteta. Pokret organske proizvodnje razvio se u prošlom veku u baštenskim uslovima, nudeći proizvodnu ravnopravnost seoskim porodičnim zajednicama. Danas, uprkos ekonomskoj krizi, na svetskom tržištu stalno raste promet organske hrane.

Cilj rada je da se sagleda i analizira organska poljoprivredna proizvodnja na području Republike Srpske, da se utvrdi broj poljoprivrednih proizvođača i ukupne registrovane površine pod organskom proizvodnjom. Polazeći od predmeta istraživanja u radu bi trebalo proveriti i potvrditi nultu hipotezu. Nulta hipoteza istraživanja je da se na području Republike Srpske proizvodi organska hrana, kako u biljnoj tako i u animalnoj proizvodnji.



## MATERIJAL I METODE RADA

Da bi se sagledala i analizirala organska poljorivreda na području Republike Srpske neophodno je da se utvrdi broj proizvođača, oblici proizvodnje, registrovane površine i slično. Oblast organske proizvodnje u Republici Srpskoj je regulisana Zakonom o organskoj proizvodnji i podzakonskim aktima. Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede vodi bazu podataka o organskoj proizvodnji na području Republike Srpske, po Pravilniku o kontroli i certifikaciji u organskoj proizvodnji (2).

Evropska Unija je usvojila Regulative koje jasno definišu šta je neophodno i koji uslovi moraju da se ispune da bi neka proizvodnja mogla biti certificirana kao organska. Certifikacija je jedan od uslova da bi proizvod mogao biti plasiran na tržište kao organski i time dobijaju posebnu vrednost. U svetu kao i u EU postoje akreditovana certifikacijska tela koja sprovode inspekciju i kontrolu organskih proizvođača, kompletnog proizvodnog procesa, vrše laboratorijske analize i izdaju certifikate koji garantuju da je proizvod organski. Ovo se ne odnosi samo na primarnu poljoprivrednu proizvodnju, već i na preradu, obradu, pakovanje, skladištenje i transport proizvoda. Postoji set pravila koji su dati u Regulativi evropske komisije 2092/91 kako za biljnu i animalnu proizvodnju tako za pčerstvo i ostalo. Ova pravila su dopunjena novom regulativom 889/2008 (3). Od kako je usvojena prva regulativa 1991. godine relevantna Komisija EU se sastaje godišnje i unosi izmene i dopune direktivama na osnovu zahteva proizvođača i potrošača, kao i problema koji se susreću u praksi. Standardizacija proizvoda, kontrola proizvodnje i jasno označavanje organskih proizvoda vodi ka efektivnoj zaštiti potrošača i proizvođača. Zakonodavstvo u oblasti organske poljoprivrede stvara uslove za poboljšanje nutritivnog kvaliteta i očuvanju životne sredine.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Organska poljoprivreda, kao proizvodni metod koji je ekološki prihvatljiv i koji se zasniva na prirodnim procesima i upotrebi organskih i prirodnih mineralnih materija sve je popularniji kako u EU tako i u Republici Srpskoj. Međutim, bez obzira na to što u Republici Srpskoj postoje povoljni uslovi za razvoj organske poljoprivrede, ovakva proizvodnja je na samom početku. Ukupno obradivo zemljište u Republici Srpskoj 820. 000 ha. Republika Srpska ima povoljnu strukturu korišćenja poljoprivrednog zemljišta, raspolaže sa 0,89 ha poljoprivrednog zemljišta po stanovniku, 0,56 ha obradivog (oranice, bašte, voćnjaci, vinogradi), od čega koristi samo 0,21 ha po stanovniku. Organska proizvodnja u Republici Srpskoj je zakonski regulisana od 2004. godine (4), kada je na nivou Bosne i Hercegovine registrovano certifikacijsko telo Organska Kontrola („OK“).



Slika 1. Certifikacijska marka u Republici Srpskoj, odnosno Bosni i Hercegovini  
[www.organskakontrola.ba](http://www.organskakontrola.ba)

Na području Republike Srpske ima dosta oblasti koje su vrlo pogodne za organsku poljoprivrednu proizvodnju, prvenstveno iz razloga što velike površine obradivog zemljišta nisu obrađivane duži niz godina. Jedan od uslova prelaska sa konvencijalne na organsku poljoprivrednu proizvodnju je period konverzije ili prelazni period, koji je neophodan da se zemljište optimalno prilagodi na uslove organske proizvodnje. Period konverzije se može postići i na taj način da se obradivo zemljište ne obrađuje do pet godina ili da se proizvode biljne kulture (heljda) koje ne zahtevaju tretiranje i dobre su za poboljšanje kvaliteta zemljišta. Koliko će trajati prelazni period sa konvencijalne na organsku poljoprivrednu proizvodnju zavisi od toga koliko je zemljište pri konvencijalnoj proizvodnji tretirano, kao i čime je tretirano, koliko je zagađeno, o čemu naravno odlučuje nadležno sertifikacijsko telo. Republika Srpska ima povoljnu strukturu korišćenja poljoprivrednog zemljišta, raspolaže sa 0,89 ha poljoprivrednog zemljišta po stanovniku, 0,56 ha obradivog (oranice, bašte, voćnjaci, vinogradi), od čega koristi samo 0,21 ha po stanovniku. Trenutno u bazi podataka koje vodi Ministarstvo poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede je 33 proizvođača (sa sertifikatom i oni u periodu konverzije) na području Republike Srpske, podaci su prikazani u Tabeli 1.

Tabela 1. Organska proizvodnja u Republici Srpskoj

Opština	Broj poljoprivrednih proizvođača	Registrovane površine (ha)
Teslić	13	4,9
Nevesinje	12	18,82
Trebinje	6	4,36
Prnjavor	2	4,9
Ukupno	33	222,18

Organski proizvođači su registrovani na području Nevesinja, Prnjavora, Teslića i Trebinja. Na području Teslića je najveći broj proizvođača i iznosi 13, zatim na području Nevesinja 12, u Trebinju 6 i na području Prnjavora 2. Različiti su oblici proizvodnje, od sakupljanja šumskih plodova, gljiva i lekovitog bilja do proizvodnje voća, povrća, žitarica, plantažni uzgoj lekovitih biljnih vrsta i njihova prerada. Od 2015. godine jedan poljoprivredni proizvođač je u periodu konverzije iz animalne proizvodnje, a ove godine je i jedan pčelar ušao u isti proces. 2015. godine je u Banjoj Luci osnovano Udruženje organskih proizvođača i prerađivača Republike Srpske. Organski proizvođači sa područja Republike Srpske najveći deo svojih proizvoda plasiraju na inostrano tržište.

U Republici Srpskoj kao i u Bosni i Hercegovini organska poljoprivreda ima perspektivu. U budućem periodu organska proizvodnja bi se mogla povećati, domaća potrošnja i izvoz pod uslovom da se jednom dugoročnom sistematskom politikom ovom pitanju posveti više pažnje.

Jedna od otežavajućih okolnosti u razvoju organske poljoprivredne proizvodnje je velika usitnjenost i iscepanost zemljišnih poseda. U Republici Srpskoj ima oko 254.000 poljoprivrednih gazdinstava, od čega 50% ima poljoprivrednu površinu manju od 2 ha. Tako mala gazdinstva su podeljena u još manje parcele, što predstavlja dodatni problem za organsku proizvodnju. Na usitnjenim i iscepanim posedima uz dodatno nepostojanje adekvatne putne mreže, ne može se organizovati konkurentna organska proizvodnja, što predstavlja jedan od ograničavajućih faktora razvoja organske poljoprivredne proizvodnje u Republici Srpskoj. U cilju rešavanja ograničavajućeg faktora, radi intenziviranja organske poljoprivrede neophodan je rad na komasaciji poljoprivrednog zemljišta. Komasacija poljoprivrednog zemljišta je vrlo važna, ali i skupa mera. Komasacija poljoprivrednog zemljištima za cilj da ukupni usitnjeni i iscepani zemljišni posed više vlasnika u jednu celinu, radi rešavanja problema usitnjenosti poseda, razbacanosti parcela i putne mreže.

Unapređenje organske poljoprivredne proizvodnje ostvaruje se organizovanjem društvene proizvodnje, uspostavljanjem privredne i druge poslovne saradnje sa zemljoradnicima,

povećavanjem proizvodnje i produktivnosti i racionalnijim korišćenjem sredstava rada u cilju intenziviranja organske poljoprivredne proizvodnje.

## ZAKLJUČCI

Na osnovu rezultata rada može se zaključiti da:

Područje Republike Srpske ima dosta oblasti koje su vrlo pogodne za organsku proizvodnju.

Danas je registrovano tridesetak organskih proizvođača na području Republike Srpske sa različitim oblicima proizvodnje, žitarice, voće, povrće, lekovito bilje, šumski plodovi i drugo, čime je potvrđena nulta hipoteza.

Organska proizvodnja u Republici Srpskoj ima perspektivu i u budućem periodu mogla bi se povećati i tako plasirati proizvode na domaće i inostrano tržište.

Dosadašnja praksa je pokazala finansijsku isplativost organske poljoprivrede zbog nedovoljne zasićenosti svetskog tržišta organskim proizvodima, što ukazuje da kupci postoje, a da problem leži u nečemu drugom, najverovatnije u teškom putu prelaska s konvencijalne na organsku proizvodnju.

U Republici Srpskoj najverovatnije ima veći broj organskih proizvođača koji nisu registrovani, međutim problem se javlja kod plasiranja njihovih proizvoda jer ne mogu dobiti certifikate.

U bliskoj budućnosti se očekuje veći broj organskih proizvođača koji će se koji će se registrovati i certifikovati svoje proizvode prvenstveno u cilju optimizacije zdravlja i produktivnosti međusobno zavisnih zajednica živih organizama, zemljišta, biljaka, životinja i čoveka, smanjenja oštećenja životne sredine i prirode, stvaranja novih socijalnih i privrednih odnosa i novi odnos čovek - priroda.

## LITERATURA

1. Mirjanić, S. Ekonomika poljoprivrede i međunarodne integracije, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka (2006)
  2. Pravilnik o kontroli i certifikaciji u organskoj proizvodnji (Službeni glasnik Republike Srpske – broj 77/16)
  3. Regulativa (EC) o organskoj proizvodnji i certifikaciji, br. 2092/91
  4. Regulativa (EC) o organskoj proizvodnji i certifikaciji, br. 889/2008
  4. Zakon o organskoj proizvodnji (Službeni glasnik Republike Srpske broj 75/04)
  5. Dardić, M., Travar, J., Ostojić A. Organska proizvodnja bilja, Poljoprivredni fakultet, Banja Luka (2010) 188
- www.organskakontrola.ba 14.09.2016. godine

## ORGANIC AGRICULTURAL PRODUCTION IN THE REPUBLIC OF SRPSKA

Obrenija Kalamanda <sup>1</sup>, Ljiljana Stojanović-Bjelić <sup>2</sup>, Rosa Bajčić<sup>3</sup>

Organic agriculture is a system that manages agricultural production in a way that promotes biodiversity, circulation of matter in nature, soil biological activity and environmental protection. Organic, biological or ecological agricultural production is carried out without the use of fertilizers and synthetic products to protect plants. Instead organic farming uses organic fertilizers or natural fertilizers along side natural, biological methods are used. It is based on minimal use of materials that are not derived from farms and the production practices that establish, maintain and improve the organic balance. Long – term organic farming can be established if it is organized on the principle of protection of human health and the environment.

In the last decade, reports of the negative effects of intensive agricultural production on water quality and soil, biodiversity and animal welfare has heightened concern in society about the way the food that we eat is produced. Therefore, consumers increasingly demand healthy, safe food that is produced in a way that does not harm the environment, ensures high animal welfare standards and which creates a healthy rural economy.

Organic farming aims to improve the health and productivity of interdependent communities, the quality of life, land, plants, animals and humans, and produce safe, quality food in an environmentally sustainable manner.

The aim of this paper is to identify and analyse organic agricultural production in the Republic of Srpska, to determine the number of producers and the total area registered as being under organic production. Starting from the subject of study, this paper is testing the null hypothesis. The null hypothesis states that there is organic plant and animal food production in the Republic of Srpska.

Keywords: Organic production, safe food, area.

## BRZO ODREĐIVANJE SADRŽAJA HISTAMINA U ALKOHOLNIM PIĆIMA

Naučni rad

Vesna Gojković<sup>1\*</sup>, Milan Vukić<sup>1</sup>, Dragan Vujadinović<sup>1</sup>, Marko Ivanović<sup>1</sup>, Radoslav Grujić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet Zvornik  
e-mail: vesna.gojkovic@yahoo.com

Osim alkohola, u alkoholnim pićima mogu se naći i drugi sastojci, koji štetno djeluju na zdravlje ljudi. Jedan od takvih sastojaka je histamin, koji nastaje tokom proizvodnje ili skladištenja alkoholnih pića. Histamin može imati štetno djelovanje na zdravlje osjetljivih osoba. Prisustvo histamina u hrani i piću može izazvati alergijsku reakciju ili reakciju intolerancije na histamin.

Cilj ovog rada je bio da se da doprinos naporima naučne i stručne javnosti u svijetu da se zaštite osobe osjetljive na histamin, a koje konzumiraju alkoholna pića. U tom pogledu, u radu je praćen sadržaj histamina u pićima koja se prodaju na domaćem tržištu. Za određivanje sadržaja histamina u alkoholnim pićima je korištena enzimsko-imunohemijska metoda (ELISA). To je brza metoda, koja omogućava kvantitativno određivanje sadržaja alergena u hrani. ELISA je selektivna i osjetljiva metoda, a softver koji prati aparat omogućava jednostavnu i brzu interpretaciju dobijenih rezultata. ELISA je izabrana kao metoda za analizu i u ovom radu predložena za rutinsko određivanje sadržaja histamina u alkoholnim pićima iz prethodno navedenih razloga, kao i zbog jednostavnosti kod pripreme uzoraka, kratkog vremena potrebnog za dobijanje rezultata, mogućnosti da se istovremeno ispita veći broj uzoraka. To se može smatrati prednošću koje ELISA ima u odnosu na druge analitičke postupke.

U radu je određen sadržaj histamina u dvije grupe alkoholnih pića: crno i bijelo vino i tamno i svijetlo pivo. Uzorci su nabavljeni na domaćem tržištu. Dobijeni rezultati pokazuju da je sadržaj histamina manji u pivu, nego u vinu. Prosječan sadržaj histamina u pivu je bio 2,5 µg/kg, dok je sadržaj histamina u vinu bio 10,2 µg/kg. Dobijene vrijednosti histamina u alkoholnim pićima su manje od 100 mg/kg, što je u relevantnim propisima određeno kao dozvoljeni sadržaj histamina u ribi i proizvodima od mesa ribe.

Ključne riječi: ELISA, sadržaj histamina, alkoholna pića, alergijska reakcija

## UVOD

Pod alkoholnim pićima se podrazumijevaju prirodni ili vještački proizvodi, koji sadrže određenu količinu etilnog alkohola, nastalu kao rezultat fermentacije šećera prisutnih u sirovini iz koje je dobijen proizvod. Dobijeni proizvodi se konzumiraju kao pića [1]. Ovi proizvodi imaju specifična organoleptička svojstva [2].

Najčešće konzumirana alkoholna pića u Republici Srpskoj i Bosni i Hercegovini su vino i pivo. Obje vrste proizvoda se dobijaju alkoholnim vrenjem osnovne sirovine, a koja sadrži ugljene hidrate. Sadržaj alkohola u pivu je ispod 6 % vol, a u vinu je 10-12 % vol [1]. Obje grupe alkoholnih pića sadrže više jedinjenja koja povoljno djeluju na organizam, pa je uobičajeno da ljudi konzumiraju 1-2 čaše piva ili vina na dan. Međutim, savremenim metodama analize je dokazano da se u alkoholnim pićima (vinu i pivu), osim alkohola, nalaze i drugi nepoželjni sastojci. U ovu grupu sastojaka spadaju biogeni amini, među kojima je najčešće prisutan histamin [3].

U vinu i pivu biogeni amini nastaju tokom zrenja i skladištenja. U proizvodima mogu biti prisutne bakterije mliječne kiseline, koje tokom malolaktičke fermentacije stimulišu odvijanje reakcije dekarboksilaze tokom koje nastaju biogeni amini. Osim toga, na stvaranje biogenih amina povoljno djeluju loši higijenski uslovi [4]. Sadržaj histamina u vinu i pivu se povećava sa trajanjem sazrijevanja i dužinom skladištenja.

Faktori koji utiču na prisustvo histamina u alkoholnim pićima su: pH vrijednost, prisustvo SO<sub>2</sub>, prisustvo aminokiselina koje su prekursori biogenim aminima, zatim prisustvo dekarboksilaza pozitivnih mikroorganizama, temperatura, kao i trajanje faze fermentacije. pH vrijednost je jedan od najznačajnijih faktora za rast mliječnih bakterija, koje su odgovorne za stvaranje histamina. pH vina se kreće u rasponu od 3-4 jedinice i smatra se da se sa povećanjem pH ubrzava proces malolaktičke fermentacije [4, 5].

Niske vrijednosti histamina u alkoholnim pićima nisu toksične na organizam, jer se najveći dio histamina, pod uticajem enzima monoamino-oksidaza (MAO) i diamino-oksidaza (DAO), razlaže u gastrointestinalnom traktu. Ukoliko izostane djelovanje ovih enzima histamin može preći u krvotok živih bića i izazvati simptome slične alergiji. U slučaju neaktivnosti ovih enzima ili unosa alkoholnih pića sa visokim sadržajem histamina, kod ljudi se javljaju sljedeći simptomi: osip, crvenilo, glavobolja, povraćanje, hipotenzija, dijareja i srčani problemi [6]. Za razliku od drugih prehrambenih proizvoda u kojima može biti prisutan histamin, alkohol prisutan u alkoholnim pićima, može da inhibira enzim diamino-oksidazu (DAO), koji je odgovoran za razgradnju histamina. U tom slučaju može doći do akumulacije i trovanja histaminom [4].

Određivanje histamina u vinu i pivu je izuzetno značajno zbog njegove potencijalne toksičnosti na zdravlje živih bića, kao i zbog mogućnosti njegove upotrebe kao markera za određivanje kvaliteta vina i piva [7].

U ovom radu određen je sadržaj histamina u alkoholnim pićima (pivo i vino). Korišteni su uzorci crnog i bijelog vina, kao i svijetlog i tamnog piva sa različitim procentom alkohola. Ispitivani uzorci su nabavljeni na domaćem tržištu. Dodatni cilj ovog rada je bio da se doprinese naporima stručne i naučne javnosti u definisanju dozvoljenog sadržaja histamina u alkoholnim pićima.

Različite metode i tehnike se koriste za određivanje sadržaja histamina u alkoholnim pićima: kapilarna zonska elektroforeza sa fluorescentnim detektorom CZE, spektrofotometrija, jon izmjenjivačka hromatografija, masena spektrometrija MS-MS, tečna hromatografija sa visokim pritiskom/masena spektrometrija HPLC/MS-MS, tankoslojna hromatografija TLC, ELISA [8].

ELISA (enzimsko-imunohemijska metoda) je izabrana jer je to brza metoda, ne zahtijeva skupu opremu, zahtijeva jednostavnu pripremu uzoraka, kao i zbog mogućnosti određivanja velikog broja uzoraka istovremeno. Uzimajući u obzir štetne posljedice koje može izazvati prisustvo histamina u alkoholnim pićima, neophodno je što prije odrediti količinu histamina koja se može naći u hrani i piću, te utvrditi maksimalnu dozvoljenu količinu i dopustiv unos histamina u organizam, kako bi se izbjegle štetne posljedice po osobe osjetljive na prisustvo histamina u hrani i piću [9].

## MATERIJAL I METODA

### *Materijal*

Uzorci alkoholnih pića, u kojima je enzimsko-imunohemijskom metodom (ELSA) određen sadržaj histamina, nabavljeni su na tržištu Republike Srpske, odnosno Bosne i Hercegovine. Uzorci su podijeljeni u dvije grupe. Jednu grupu su sačinjavali crno i bijelo vino, a drugu grupu svijetlo i tamno pivo. U prvoj grupi sadržaj histamina je određivan u 15 uzoraka vina, a u drugoj grupi u 12 uzoraka piva. Sadržaj alkohola u različitim uzorcima nije bio isti i kretao se od 1,3 µg/kg do 23,0 µg/kg (vino), odnosno od 1,4 µg/kg do 4,0 µg/kg (pivo),

Za određivanje sadržaja histamina u alkoholnim pićima korišten je kit (Immunolab GmbH, Histamine ELISA, D- Kassel, Germany) [10]. U sastavu kita nalazi se set hemikalija: serija standarda histamina koncentracija (0, 2, 4, 10, 40 i 100 ng/ml), histamin enzim-konjugat, rastvor za ispiranje, reagens za razvoj boje, stop reagens (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i 96 bunarića za analizu. Preporuka proizvođača je da se kit čuva u frižideru na temperaturi od 2-8 °C, ali se sat vremena prije početka analize izvadi iz frižidera na sobnu temperaturu 20-25 °C [10].

### *Metode rada*

Sadržaj histamina u alkoholnim pićima (vinu i pivu) je određen enzimsko-imunohemijskom metodom (ELISA). Princip ove metode se zasniva na određivanju koncentracije ispitivane supstance mjerenjem intenziteta boje nastale tokom određivanja. Intenzitet boje je mjeren pomoću ELISA čitača na 450 nm [9].

**Priprema uzorka.** Uzorci su pripremljeni prema uputstvu koje je proizvođač isporučio zajedno sa kitom, a koji je korišten tokom mjerenja. U bunariće sa uzorcima (vina i piva) dodat je rastvor za razblaživanje i to 500 µl rastvora u 500 µl uzorka. Rastvor za razblaživanje je koncentrovan, pa se prije upotrebe razblaži sa vodom u odnosu 1:2. Zatim je mikropipetom dodat rastvor za razvoj reakcije i to 50 µl, pažljivo promiješano na šejkeru (Mix Mate, eppendorf, 750 obrtaja u minuti) i inkubirano na tamnom mjestu i sobnoj temperaturi. Kada je završeno inkubiranje, mikropipetom je dodato 200 µl rastvora za neutralizaciju, ponovo pažljivo promiješano i inkubirano na sobnoj temperaturi 20 minuta. Na ovaj način pripremljen, uzorak je spreman za analizu.

**Priprema standarda.** Prije početka analize neophodno je pripremiti standardne rastvore. Za pripremu je korišteno uputstvo proizvođača kita. U bunariće u kojima se otpipetira po 500 µl svakog od standarda, doda se 25 µl rastvora za razvoj reakcije, pažljivo promiješa i inkubira 20 minuta na sobnoj temperaturi i tamnom mjestu. Zatim se u bunariće doda 100 µl rastvora za neutralizaciju. Ponovo se pažljivo promiješa i inkubira 20 minuta na sobnoj temperaturi. Prilikom pipetiranja, svaki put se koristi novi nastavak za mikropipetu, kako bi se spriječila kontaminacija. Nakon što je inkubiranje završeno, standardi su spremni za analizu.

**Određivanje sadržaja histamina.** U svaki bunarić se otpipetira po 100 µl (i uzorka i standarda). Rade se po dva ponavljanja, kako bi dobijeni rezultati bili što precizniji. Onda se u svaki bunarić doda 50 µl antitijela histamina. Nakon toga se ploča u kojoj se nalaze bunarići prekrije sa plastičnom folijom i inkubira 45 minuta na sobnoj temperaturi. Zatim slijedi faza ispiranja. Rastvor za ispiranje se prije upotrebe razblažuje, jer je koncentrovan. Ispiranje se vrši tri puta i to tako da se 300 µl rastvora za ispiranje doda u svaki bunarić. Nakon toga se u bunariće doda po 100 µl konjugata. Ploča sa bunarićima se ponovo prekrije plastičnom folijom i inkubira 45 minuta. Zatim se ponovo vrši ispiranje, na isti način kako je već opisano. Onda se u svaki bunarić otpipetira po 100 µl supstrata i nakon 20 minuta, razvija se plava boja. Dodatkom po 100 µl stop rastvora (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) u svaki bunarić plava boja prelazi u žutu. Nakon što se na šejkeru (Mix Mate, eppendorf, 750 obrtaja u minuti) kratko promiješa, mjeri se apsorbancija na ELISA čitaču, na 450 nm [10].

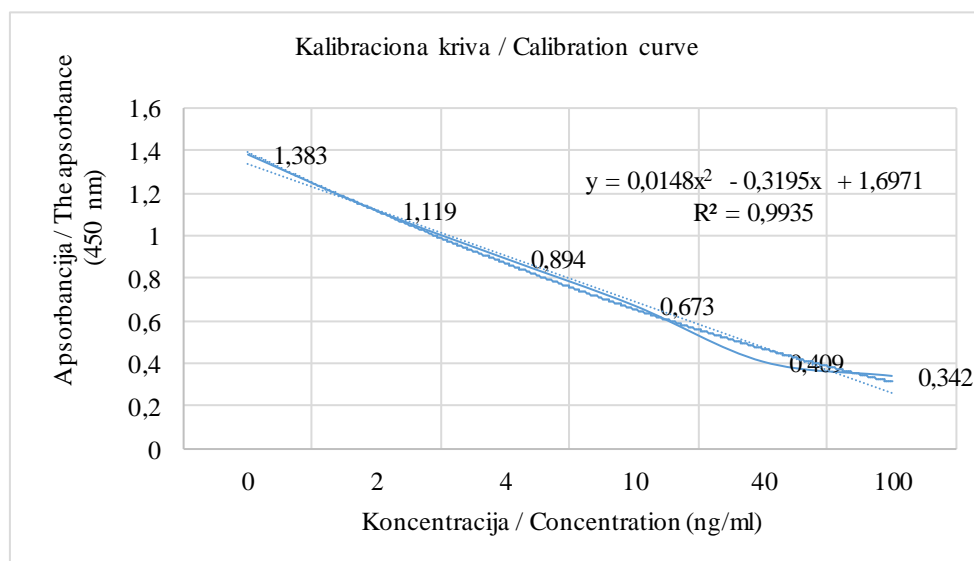
## REZULTATI I DISKUSIJA

Prije početka mjerenja sadržaja histamina u uzorcima vina i piva pripremljena je standardna kriva, koja je potrebna da bi se iz nje, a na osnovu izmjerenih apsorbancija, izračunao sadržaj histamina u ispitivanim uzorcima (tabela 1.). U ovu svrhu korišteni su rastvori standarda poznate koncentracije (0, 2, 4, 10, 40 i 100 ng/ml).

Tabela 1. Izmjerena apsorbancija za standarde  
Table 1. The absorbance of the standards

Koncentracija / Concentration (ng/ml)	0	2	4	10	40	100
Apsorbancija / The absorbance (450 nm)	1,383	1,119	0,894	0,673	0,409	0,342

Na grafikonu 1. prikazana je kalibraciona kriva dobijena na osnovu rezultata iz tabele 1. Kvadratna zavisnost bolje opisuje odnos apsorbancije i koncentracije od jednačina pravca, te je odlučeno da se za dalje računanje ona koristi. Koeficijent pravca kalibracione krive ( $R^2=0,9935$ ) u ovom slučaju pokazuje visoku zavisnost apsorbancije i koncentracije, za razliku drugog slučaja, gdje je  $R^2$  vrijednost znatno niža.



Grafikon 1. Kalibraciona kriva  
Figure 1. Calibration curve

U tabeli 2. prikazane su izmjerene vrijednosti sadržaja histamina u uzorcima vina i piva kupljenim na tržištu RS/BiH. Sadržaj histamina je određen u 15 uzoraka (crnog i bijelog) vina. Kao što se može vidjeti, na osnovu dobijenih rezultata, najmanji sadržaj histamina u ispitivanim uzorcima vina je bio 1,3  $\mu\text{g/kg}$ , najveći 23,0  $\mu\text{g/kg}$ . U ispitivanim uzorcima piva najmanji sadržaj je bio 1,4  $\mu\text{g/kg}$ , najveći je bio 4,0  $\mu\text{g/kg}$ . Na osnovu srednje vrijednosti izračunata je standardna devijacija za ispitivane uzorke.



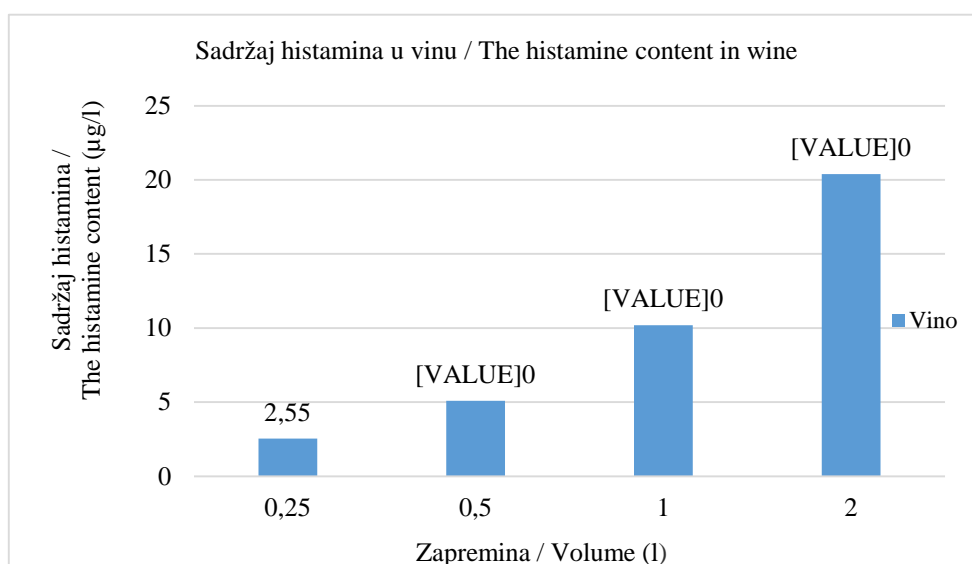
Tabela 2. Sadržaj histamina u uzorcima vina/piva kupljenim na tržištu RS/BiH  
Table 2. The histamine content in samples wine/beer purchased on the market in RS/BiH

Sadržaj histamina / The histamine content ( $\mu\text{g/kg}$ )		
	Vino / Wine	Pivo / Beer
Broj uzoraka / Number of samples	15	12
Min vrijednost / Min value ( $\mu\text{g/kg}$ )	1,30	1,40
Max vrijednost / Max value ( $\mu\text{g/kg}$ )	23,00	4,00
Srednja vrijednost / Mean value ( $\mu\text{g/kg}$ )	10,20	2,50
Standardna devijacija / Standard deviation	6,43	0,82

Na grafikonu 2 i 3 prikazan je sadržaj histamina u ispitivanim uzorcima vina i piva u zavisnosti od zapremine pića koja se popije u toku dana.

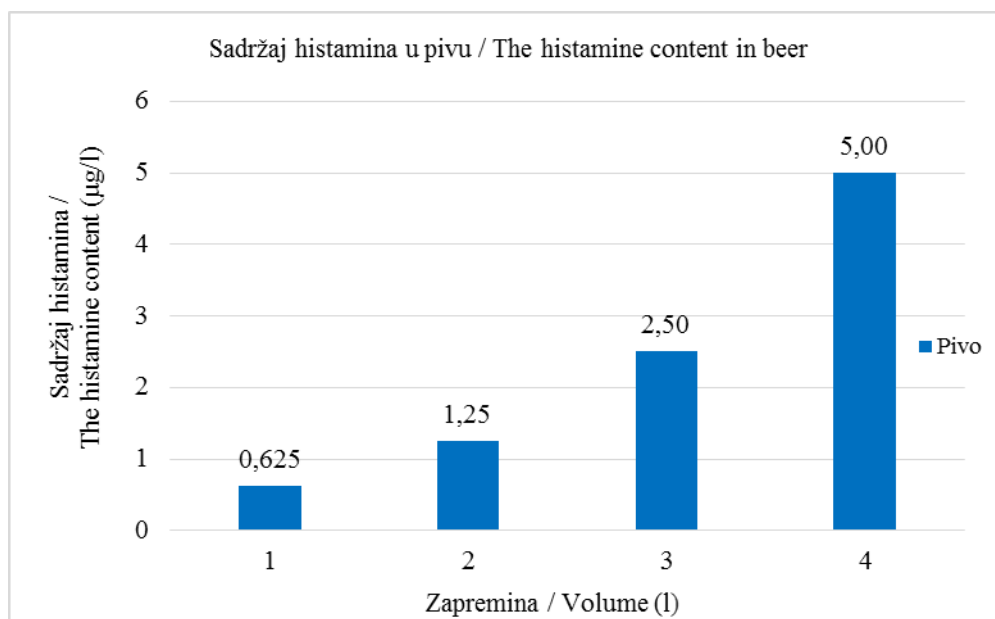
Preporuka mnogih ljekara je da se dnevno popije 1-2 čaše vina ili piva, uzimajući u obzir njihove hranljive i ljekovite vrijednosti. Vino djeluje kao antioksidans, a konzumiranjem piva u umjerenim količinama smanjuje se rizik od srčanih oboljenja, rizik od nastanka raka mokraćne bešike, kao i stvaranja kamena u bubregu [11].

U ispitivanim uzorcima vina prosječan sadržaj histamina je bio  $10,2 \mu\text{g/kg}$ , odnosno  $10,2 \mu\text{g/l}$ . Ukoliko osoba dnevno popije jednu čašu vina ( $0,25 \text{ l}$ ) bilo crnog ili bijelog, tom prilikom u organizam unese  $2,55 \mu\text{g}$  histamina (računato u odnosu na prosječan sadržaj histamina u  $1 \text{ l}$ ). Kada popije 2 čaše vina, odnosno 1 ili 2 l tom prilikom u organizam unese 5,10, 10,20 i  $20,40 \mu\text{g}$  histamina.



Grafikon 2. Sadržaj histamina u uzorcima vina, u zavisnosti od zapremine koja se popije  
Figure 2. The histamine content in samples wina, depending on the volume of the drink

Kada osoba umjesto čaše vina, popije čašu piva, tom prilikom u organizam unese 0,625  $\mu\text{g}$  histamina (računato u odnosu na prosječan sadržaj histamina u pivu, 2,5  $\mu\text{g/l}$ ). Ukoliko osoba umjesto čaše, popije dvije čaše piva, 1 ili 2 l, tom prilikom u organizam unese 1,25  $\mu\text{g}$ , 2,50 i 5,00  $\mu\text{g}$  histamina.



Grafikon 3. Sadržaj histamina u uzorcima piva, u zavisnosti od zapremine koja se popije  
Figure 3. The histamine content in samples beer, depending on the volume of the drink

Na osnovu dobijenih rezultata, sadržaj histamina u obje ispitivane grupe alkoholnih pića (vino i pivo) ne prelazi maksimalno dozvoljenu količinu koja je u našoj zemlji definisana za proizvode od ribe i iznosi 100 mg/kg [12]. Ali, konzumiranje alkoholnih pića u većim količinama može izazvati štetne posljedice po zdravlje ljudi.

Najveći izmjereni sadržaj histamina u uzorku vina bio je 23,0  $\mu\text{g/kg}$ , a u uzorku piva je bio 4,0  $\mu\text{g/kg}$ . Sadržaj histamina je manji u uzorcima piva, nego u uzorcima vina. Neki istraživači (Buto i sar., 1984, Vidal-Carou i sar., 1990, Soufleros i sar., 1998, Sebastian i sar., 2011, Bunka i sar., 2012) odgovornost za nastajanje histamina u vinu pripisuju mliječnim bakterijama. Taj proces se odvija tokom malolaktičke fermentacije. Sadržaj aminokiselina za vrijeme malolaktičke fermentacije značajno opada, dok se sadržaj biogenih amina povećava. Naime, mliječne bakterije su u malim količinama prisutne u zdravom grožđu, ali za vrijeme skladištenja u podrumu, bakterije se brzo razmnožavaju i povećava se njihov broj, a samim tim i sadržaj histamina [4].

Posebna pažnja se poklanja sadržaju histamina u alkoholnim pićima (vinu i pivu), zato što prisutni alkohol povećava njegove toksične efekte, direktno ili indirektno, inhibirajući enzime koji su odgovorni za njegovu razgradnju [4].

Regulativa Evropske Unije propisuje maksimalno dozvoljen sadržaj histamina u ribi i proizvodima od ribe u količini od 100 mg/kg [12, 13]. Neke zemlje (Njemačka, Belgija, Francuska, Švajcarska) su postavile grube smjernice u pogledu maksimalno dozvoljenog sadržaja histamina u vinu koji je mnogo niži, nego u ribi, zbog prisustva etanola. U odnosu na vino, u pivu je sadržaj histamina niži. Veći sadržaj histamina se nalazi u pivu, ukoliko se dobija spontanom fermentacijom. Maksimalan dozvoljeni sadržaj histamina u alkoholnim pićima je 2 mg/l u Njemačkoj, 5-6 mg/l u Belgiji, 8 mg/l u Francuskoj i 10 mg/l u Švajcarskoj [14].

U ovom radu najveći sadržaj histamina u uzorcima vina je bio 23  $\mu\text{g/kg}$ , odnosno 23  $\mu\text{g/l}$ , a u uzorcima piva je bio 4,0  $\mu\text{g/l}$ . Dobijene vrijednosti histamina u vinu i pivu ne prelaze dozvoljene količine za alkoholna pića koje su grubo definisane u Njemačkoj, Belgiji, Francuskoj i Švajcarskoj

(Njemačkoj 2 mg/l, Belgiji 5-6 mg/l, Francuskoj 8 mg/l i Švajcarskoj 10 mg/l).

Uzimajući u obzir štetne posljedice koje može izazvati prisustvo histamina u alkoholnim pićima, zbog prisustva alkohola, prvi korak prilikom proizvodnje alkoholnih pića podrazumijeva isključivanje neželjenih dekarboksilaza mikroorganizama. To se može postići pomoću prisutnog SO<sub>2</sub> u kombinaciji sa enzimom lizozimom. Ovaj enzim izaziva lizu zida ćelije gram pozitivnih mikroorganizama. Na taj način se inhibira rast mliječnih bakterija. Autori (Kally i sar., 1996; Mannino i sar., 2006) su pokazali da je najefikasniji način za smanjenje histamina u alkoholnim pićima dodatak bentonita. Smanjenje sadržaja histamina je u direktnoj vezi sa količinom bentonita koji se koristi [4]. Dodatkom 80 g bentonita sadržaj histamina se smanjuje i do 60 %. Osim navedenih načina za smanjenje sadržaja histamina, neophodno je još voditi računa i o kvalitetu sirovina koje se koriste, kao i o uslovima u toku procesa proizvodnje i skladištenja.

## ZAKLJUČAK

Dobijene vrijednosti sadržaja histamina u alkoholnim pićima (vinu i pivu) ne prelaze dozvoljene vrijednosti koje su u našoj zemlji određene Pravilnikom za ribu i proizvode od ribe i iznose 100 mg/kg [12].

Prosječan sadržaj histamina u uzorcima vina (15 uzoraka) bio je 10,2 µg/kg, a u uzorcima piva (12 uzoraka) bio je 2,5 µg/kg.

Najveći sadržaj histamina u uzorcima vina je bio 23,0 µg/kg, a u uzorcima piva je bio 4,0 µg/kg.

Ni najveće dobijene vrijednosti ne prelaze dozvoljene vrijednosti za prisustvo histamina u alkoholnim pićima, koje su u nekim zemljama, zbog prisustva alkohola, strogo definisane.

Naučna i stručna javnost treba da doprinese naporima, da se definiše dozvoljeni sadržaj histamina u alkoholnim pićima, jer prisutni alkohol potencira njegovo štetno djelovanje, a i zbog razloga što se histamin u organizam živih bića unosi i konzumiranjem drugih prehrambenih proizvoda.

## LITERATURA

- [1] Kalenjuk, B., Tehnologija životnih namirnica. Žestoka pića. Dostupno na: <http://www.dgt.uns.ac.rs/download/17vezbe050516.pdf> (10.08.2016)
- [2] Anon. 2012. Pravilnik o definiranju, opisivanju, prezentiranju, označavanju i zaštiti geografskih oznaka jakih alkoholnih pića. Službeni glasnik Bosne i Hercegovine 81/12.
- [3] Anon. 2016. Tehnologija hrane. Tehnološke karakteristike grožđa Dostupno na: <http://www.tehnologijahrane.com/enciklopedija/tehnoloske-karakteristike> (10.08.2016).
- [4] Košmerl, T., Šućur, S., Prosen, H. Biogenic amines in red wine: The impact of technological processing of grape and wine. *Acta Agriculturae Slovenica*, 101 (2), (2013), 249 – 261.
- [5] Bevardi, M., Bošnjir, J., Horvat, G., Serdar, S., Brkić, D: Determination of biogenic amine histamine, in samples of canned fish using high performance liquid chromatography, 19th International Symposium on Separation Science. *New Achievements in Chromatography*, Poreč, 25-28.09.2013.
- [6] Ladero, V., Linares, M., Martin, C., Alvarez, A., Fernandez, M. Biogenic amines in dairy products. *Cri. Rev. Food Sci Nutr.* 51(7), (2011), 691-703.
- [7] Džajkić, J., Analize biogenih amina i metala u vinima Traminac, Rajnski rizling i Graševina iločkog vinogorja. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prehrambeno-biotehnološki, Zagreb, 2012.
- [8] Altunay, N., Gurkan, R., Tetik, M. A new atomic absorption –based method development for indirect determination of histamine in fish samples, dairy products and alcoholic beverages by flame AAS. *Analytical methods* (2016), 1-10.

- [9] Šimat, V. Usporedba dva komercijalna testa za kvantitativnu analizu histamina u ribi. Meso 12 (6) (2010), 333-341.
- [10] Immunolab GmbH. Enzyme immunoassay for the Quantitative determination of histamine in food. Germany (2014).
- [11] Anon., 2012. Prehrambena tehnologija. Pivo je mala tvornica ljekovitih tvari. Dostupno na: [http:// biologija.com.hr](http://biologija.com.hr).
- [12] Anon., 2014. Pravilnik o higijeni hrane životinjskog porijekla. Službeni glasnik Bosne i Hercegovine 28/14.
- [13] Commission regulation (EC) No 2073/2005 on microbiological criteria for foodstuffs. Official journal of the European Union.
- [14] Travljanin, D. 2015. Biogeni amini. Dostupno na: [http:// documents.tips/documents/biogeni-amini.html](http://documents.tips/documents/biogeni-amini.html).

## RAPID DETERMINATION OF HISTAMINE CONTENT IN ALCOHOLIC BEVERAGES

Vesna Gojković<sup>1\*</sup>, Milan Vukić<sup>1</sup>, Dragan Vujadinović<sup>1</sup>, Marko Ivanović<sup>1</sup>, Radoslav Grujić<sup>1</sup>

<sup>1</sup> University of East Sarajevo, Faculty of Technology Zvornik  
e-mail: [vesna.gojkovic@yahoo.com](mailto:vesna.gojkovic@yahoo.com)

Histamine can occur during production or storage of alcoholic beverages. It may have very hazardous effect on the health of sensitive individuals. Its presence in food and drinks can cause an allergic reaction to histamine. The aim of this study was to contribute to the efforts of scientists and experts in the world to protect people sensitive to histamine, who consume alcoholic beverages. Regarding to it, in this paper it was observed the content of histamine in beverages that are sold in the local market. For the determination of histamine in alcoholic beverages it has been used enzyme-immunochemical method (ELISA). ELISA was chosen as a method of analysis and it was proposed in this paper for rapid determination of histamine in alcoholic beverages because of the simplicity in the preparation of samples, short period of time to get results and it enables to examine a large number of samples at the same time. In this paper it was determined the content of histamine within two groups of alcoholic beverages purchased in the local market: red and white wine and dark and light beer with different content of alcohol. The obtained results show that the content of histamine is lower in beer, than in wine. The average content of histamine in beer is 2.5 µg/kg, while in wine it is 10.2 µg/kg. The obtained values of histamine in alcoholic beverages do not exceed 100 mg/kg, which is according to the relevant regulations defined as allowed content of histamine in fish and fish products.

Key words: ELISA; histamine; alcoholic beverages; allergic reaction

## UTICAJ KOREKCIJE POJEDINIH PARAMETARA RAZBLAŽENOG MEDA NA PROIZVODNJU MEDOVINE

Naučni rad

Aleksandar Savić<sup>1</sup>, Ana Velemir<sup>1</sup>, Maja Stojković<sup>1</sup>, Predrag Ilić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, e-mail: aleksandar.savic@unibl.rs, ana.velemir@tfbl.org, majaganci@hotmail.com, ilicpedja91@gmail.com

Med je gusta, slatka, sirupasta materija, proizvod medonosnih pčela (lat. *Apis mellifera* ili *Apis mellifica*) dobijen od sabranih voćnih i drugih sokova prerađenih u pčelinjem želucu. Medovina je tradicionalno alkoholno piće koje sadrži 8-18% vol. etanola i dobija se fermentacijom razblaženog meda uz prisustvo odgovarajućih kvasaca. Cilj ovog rada je praćenje procesa fermentacije 2 različite vrste meda, sa ili bez korekcije parametara koji utiču na brzinu fermentacije, pomoću komercijalnog kvasca Vulcaferm. U jednom uzorku je 10% rastvora meda zamijenjeno sa sokom od aronije (*Aronia melanocarpa*). Prije fermentacije analizarni su najbitniji parametri kvaliteta meda, a sam proces fermentacije je praćen 15-20 dana. Ustanovljeno je da je korekcija pojedinih parametara imala pozitivan uticaj na potrošnju suve materije (brža fermentacija), veću kiselost i nižu pH vrijednost, dok je dodatak soka od aronije pozitivno uticao na okus medovine.

Ključne riječi: med, medovina, fermentacija, aronija (*Aronia melanocarpa*)

### UVOD

Pod medom se podrazumjeva gusta, slatka, sirupasta ili kristalna materija, blijedožute do tamnomrke boje, specifičnog mirisa i ukusa, proizvod pčela medarica *Apis mellifica* L. i *Apis dorsata* Fabricius [1]. Med predstavlja mješavinu velikog broja sastojaka, a njegov tačan sastav zavisi od mješavine cvijeća i bilja čiji nektar pčele skupljaju. Preko 80% meda čine ugljeni hidrati, a sadrži i neznatne količine azotnih jedinjenja (proteine, aminokiseline i amide), organskih kiselina (limunsku, vinsku, oksalnu, jabučnu, glukonsku i dr.), nukleinskih kiselina, vitamina (tiamin, folnu, pantotensku i nikotinsku kiselinu, piridoksin, riboflavin, biotin i vitamin C) i mineralnih materija (kalijum, natrijum, magnezijum, fosfor i dr.) [2].

Medovina ili gverc (gverc) je jedno od najstarijih alkoholnih pića koje je čovjek otkrio. To je tradicionalno alkoholno piće koje sadrži od 8% do 18% vol. etanola i dobija se fermentacijom razblaženog meda po sličnom postupku kao kod proizvodnje bijelih vina, uz korištenje odgovarajućih kvasaca [3]. Fermentacija može da traje i do nekoliko mjeseci, što zavisi od vrste meda, soja kvasca kao i sastava meda. Proizvodnja medovine obuhvata nekoliko koraka: pripremu rastvora meda, podešavanje pH vrijednosti, pasterizaciju, inokulaciju sa odabranim kvascem, fermentaciju i post-fermentaciju, nakon čega se medovina centrifugira da se odstrane neželjene materije i nečistoće.

Jedan od najbitnijih koraka u proizvodnji medovine predstavlja redukcija broja mikroorganizama u rastvoru meda. Stoga, kako bi dobili što nižu koncentraciju nepoželjnih mikroorganizama u finalnom proizvodu, med treba obraditi prije procesa fermentacije. Najčešće se koriste termički tretmani (pasterizacija, sterilizacija itd.), ali je primjećeno da ovi tretmani mogu da mijenjaju

antioksidativni kapacitet proizvoda, promjenom fenolnih svojstva [4]. Iz tog razloga moguće je koristiti i druge postupke kao što je npr. dodatak SO<sub>2</sub>. Nakon termičkog ili drugog tretmana, vrši se inokulacija sa prethodno odabranim kvascem, nakon čega je veoma bitno pratiti proces fermentacije i parametre rasta kvasca [5].

Medovina se može praviti u kombinaciji sa različitim začinima kao što su: hmelj, muškatni oraščić, cimet itd. ili sa voćnim sokom, u zavisnosti od lokalnih običaja. Postoje različite vrste medovine, a najčešće su metheglin (medovina koja sadrži začine ili bilje) i melomel (medovina sa voćnim sokovima) [6].

*Aronia melanocarpa* je postala veoma popularna zbog svog izuzetno visokog sadržaja polifenolnih jedinjenja. Ovo bobičasto voće je izuzetno bogato antocijanima, koji su odgovorni za njegovu tamno ljubičastu boju [7]. Kao rezultat njihovog izuzetnog polifenolnog sastava, smatra se da ovo voće ima važnu ulogu u zaštiti od mnogih hroničnih bolesti. Postoji mnogo dokaza da cijeli plodovi ili ekstrakti bogati polifenolima dobijeni od ovog voća posjeduju kardioprotektivno, hepatoprotektivno, antidijabetsko i antikarcinogeno dejstvo [7-12]. Osim toga, dokazana je i dobra korelacija između polifenolnog sadržaja ovog voća i njegovog antioksidativnog dejstva [13].

U dostupnoj naučnoj literaturi nema dovoljno podataka o proizvodnji medovine, a naročito o proizvodnji medovine uz dodatak voćnog soka. Iz tog razloga cilj ovog rada je praćenje procesa fermentacije 2 različite vrste meda, sa ili bez korekcije parametara koji mogu da utiču na brzinu fermentacije. U jednom uzorku je 10% rastvora meda zamijenjeno sa sokom od aronije (*Aronia melanocarpa*).

## MATERIJAL I METODE RADA

Za proizvodnju medovine u laboratorijskim uslovima korištene su 2 različite vrste meda sa različitim geografskim porijeklom:

(med 1) sa područja grada Trebinje i

(med 2) sa područja grada Banjaluka.

Plan rada:

Izvršiti fizičko-hemijsku analizu meda;

Pripremiti rastvore meda sa zadovoljavajućim početnim sadržajem šećera i izvršiti hemijsku analizu najvažnijih parametara;

Izvršiti inokulacija rastvora meda sa kvascem;

Pratiti tok fermentacije pripremljenih rastvora meda;

Nakon završetka procesa fermentacije analizirati dobijenu medovinu.

Fizičko-hemijska analiza meda

Za hemijsku analizu meda korištene su metode iz Pravilnika o metodama za kontrolu meda i drugih pčelinjih proizvoda [14]:

određivanje količine vode u medu

određivanje kiselosti

određivanje pH vrijednosti

određivanje sadržaja pepela

određivanje električne provodljivosti

određivanje sadržaja šećera

određivanje sadržaja hidroksimetilfurfurola (HMF)

određivanje aktivnosti diijastaze

Za svaku od navedenih metoda rađena su paralelna mjerenja.

Priprema rastvora meda sa zadovoljavajućim sadržajem šećera

Rastvor meda je pripremljen razrijeđivanjem meda sa toliko vode do sadržaja suve materije 21,1% (med 1) i 13,8% (med 2). Kod meda 2 zamijenjeno je 10% meda sa sokom od aronije (*Aronia melanocarpa*). Podešavanje sadržaja suve materije vršeno je uz pomoć refraktometra. pH vrijednost rastvora meda je podešena na 3,7-4,0 dodatkom mliječne kiseline.

Analiza pripremljenih rastvora meda

Za analizu pripremljenih rastvora meda korištene su slijedeće metode:

određivanje sadržaja suve materije [14];

određivanje kiselosti [14];

određivanje pH vrijednosti [14];

određivanje sadržaja usvojivog azota (YAN) [15].

Za svaku od navedenih metoda rađena su paralelna mjerenja.

Inokulacija rastvora meda kvascem

Pripremljeni rastvori meda su pasterizovani na 60-65°C petnaest minuta, nakon čega je izvršeno njihovo hlađenje. Nakon toga je pripremljeno 6 različitih uzoraka (2 za med 1 i 4 za med 2), uz testiranje u dva ponavljanja.

Boce za med 1 su označene slovima A i B u koje je dodano slijedeće:

A - samo kvasac;

B - kvasac i hranivo za kvasac.

Boce za med 2 su označene slovima C-F u koje je dodano slijedeće:

C - samo kvasac;

D - kvasac i K-metabisulfit;

E - kvasac i hranivo za kvasac;

F - kvasac, hranivo za kvasac i K-metabisulfit.

Za potrebe rada je korišten prethodno aktivirani komercijalni kvasac Vulcaferm (proizvođač Vulcascot GHmbh.&Co.KG, Austria), dodan u količini preporučenoj od strane proizvođača. Hranivo za kvasac je dodano do sadržaja usvojivog azota (YAN) od 140 mg/l. Kao hranivo za kvasac korišten je komercijalni preparat VitaFerm® Ultra F3 (proizvođač Erbslöh Geisenheim AG, Geisenheim, Germany). K-metabisulfit je dodan u količini od 100 mg/l. Kao izvor K-metabisulfita korišten je komercijalni proizvod Vinobran proizvođača MLADEGS PAK, Prnjavor, BiH. U sve boce je potom sipana ista količina rastvora (170ml) i na boce su stavljene vrenjače napunjene rastvorom K-metabisulfita.

Fermentacija

Boce sa vrenjačama su stavljene u termostet na temperaturu od 25°C. Fermentacija je praćena 15 dana, pri čemu je mjerena promjena mase boca sa vrenjačama. Nakon završene fermentacije sadržaj boca, koje predstavljaju isti uzorak, je spojen, analiziran i rezultat predstavljen kao srednja vrijednost.

## Hemijska analiza medovine

Za analizu medovine korištene su slijedeće metode [16]:

određivanje sadržaja suve materije;

određivanje kiselosti;

određivanje pH vrijednosti;

određivanje sadržaja isparljivih kiselina;

određivanje sadržaja etil-alkohola.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Tabela 1. Rezultati fizičko-hemijske analize meda  
Table 1. The results of physical-chemical analysis of honey

Ispitivani parameter Tested parameter	Sadržaj prema Pravilniku*[17] Content according to Regulation*[17]	Sadržaj u medu 1 Content in honey 1	Sadržaj u medu 2 Content in honey 1
Količina vode (%) Moisture content (%)	Ne više od 20 No more than 20	16.32	18.00
Sadržaj šećera (saharozu) Sucrose content (g/100g)	Ne više od 5 No more than 5	1.56	4.13
Električna provodljivost Electrical conductivity (mS/cm)	Ne više od 0.8 No more than 0.8	0.564	0.384
Kiselost Acidity (mmol/kg)	Ne više od 50 No more than 50	37	25.25
Aktivnost diastaze Diastase activity	Ne manje od 8 No more than 8	11.15	20
Sadržaj HMF HMF content (mg/kg)	Ne više od 40 No more than 40	2.94	3.27
Sadržaj pepela Mineral content (ash) (g/100g)	Ne više od 0.6 No more than 0.6	0.015	0.203

\* Pravilnik o medu i drugim pčelinjim proizvodima, Službeni glasnik BiH, broj 37/09 [17]

\* Regulation on honey and other bee products, Official gazette BiH, number 37/09 [17]

Na osnovu vrijednosti ispitivanih parametara prikazanih u Tabeli 1, može se zaključiti da je testirani med u skladu sa vrijednostima propisanim važećom zakonskom regulativom [17] i da predstavlja dobru polaznu sirovinu za proizvodnju medovine.

Sadržaj usvojivog azota (YAN) u pripremljenim rastvorima meda iznosio je 25-35 mg/l, što je znatno manje od količine koja je neophodna za pravilni tok fermentacije, koja ne bi trebala biti ispod 140 mg/l [18,19]. Iz tog razloga je izvršena korekcija sadržaja usvojivog azota (YAN) do sadržaja od 140 mg/l.

Mjerenje promjene mase boca vršeno je 15 dana, u intervalima od 48-72 sata, pomoću digitalne analitičke vage. Srednje vrijednosti promjene mase boca sa vrenjačama i rastvorima meda su izražene u gramima i date u Tabeli 2.



Tabela 2. Promjena mase boca sa vrenjačama  $\Delta m_{sr.}$  (g)  
 Table 2. Change of bottles mass with fermentation locks  $\Delta m_{mv.}$  (g)

Dan Day/ Uzorak Sample	Med 1 Honey 1		Med 2 Honey2			
	A	B	C	D	E	F
1	0.32	0.32	0.72	0.76	0.8	0.84
4	0.82	0.81	1.34	1.1	2.11	1.26
6	1.58	1.84	7.69	4.56	9.2	2.74
8	4.45	5.21	10.42	6.24	11.87	3.36
11	7.72	8.85	12.81	7.75	13.60	4.02
13	10.38	11.49	14.62	13.34	14.72	13.47
15	12.39	13.54	15.77	14.58	15.64	14.78
$\Delta m_{sr.}$ $\Delta m_{mv.}$ (g)	<b>12.39</b>	<b>13.54</b>	<b>15.77</b>	<b>14.58</b>	<b>15.64</b>	<b>14.78</b>

Iz date tabele možemo zaključiti da je najbolja fermentaciona sposobnost pokazana kod uzoraka C i E (ukupna promjena mase 15,77 g, odnosno 15,64 g) i da se ukupna promjena mase boca sa vrenjačama kretala od 12,39 g kod uzorka A do 15,77 g kod uzorka C. Do najveće promjene mase boca, to jest do povećanja intenziteta fermentacije, kod uzoraka koji su pripremljeni od meda 1, došlo je nakon 6. dana fermentacije. Kod uzoraka pripremljenih od meda 2 (C i E) najveća promjena mase je ostvarena između 4. i 6. dana, dok se ta promjena kod uzoraka D i F desila tek između 11. i 13. dana fermentacije, a ostatak toka fermentacije protekao je ravnomjerno uz konstantni pad mase boca.

Kad se uporede rezultati za vina od meda 1 i meda 2 u koje su dodani samo kvasac i hranivo za kvasac (uzorci A, B, C i E) može se primijetiti da je veća i brža promjena mase ostvarena kod vina od meda 2. Ovo se može povezati sa razlikom u početnom sadržaju suve materije, jer je poznato da fermentacija brže teče pri nižim početnim koncentracijama šećera. Veće promjene mase postignute su u uzorcima u koje je dodano hranivo za kvasac, što ukazuje na pozitivni uticaj dodatka azotnih jedinjenja i vitamina na tok fermentacije. Pozitivan uticaj dodatka hraniva na tok i brzinu fermentacije potvrđen je i od strane drugih autora [20-22].

Dodatak K-metabisulfita (100 mg/l) kod uzoraka D i F uticao je na usporeni tok fermentacije, u odnosu na uzorke C i E, ali razlike u masama nisu velike. Ovaj rezultat se ne slaže sa rezultatima do kojih su došli Nikolaou i sar. [23], kao i Pereira i sar. [3], koji su ustanovili da koncentracije  $SO_2$  100- 250 mg/l, pa čak i veće koncentracije, nisu uticale na brzinu fermentacije. Dobijeni rezultat može ukazivati na moguće zajedničko dejstvo  $SO_2$  i pojedinih komponenata rastvora meda na kvasac. Kada se uporede dobijene medovine, može se zaključiti da dodatak soka od aronije nije negativno uticao na tok fermentacije.

Tabela 3. Rezultati hemijske analize medovine  
Table 3. The results of chemical analysis of mead

Parametar Parameter /Uzorak Sample	Med 1 Honey 1		Med 2 Honey 2			
	A	B	C	D	E	F
Suva materija Dry matter content (%)	11.85	12	5.7	5.5	5.6	5.2
pH vrijednost pH value	3.47	3.46	3.29	3.50	3.35	3.73
Kiselost Acidity (g/l)	3.47	4.13	3.79	3.90	4.43	3.96
Sadržaj isparljivih kiselina Volatile acidity (mg/l)	-	-	69	70	67	68
Sadržaj etanola Ethanol (vol%)	-	-	7.51	8.0	7.67	8.07

Na osnovu rezultata iz Tabele 3. može se primijetiti da postoji znatna razlika u sadržaju suve materije između uzoraka koji potiču od meda 1 i meda 2. Kod meda 1 u oba uzorka sadržaj zaostale suve materije je bio skoro isti (11.85%, odnosno 12%), što ukazuje da proces fermentacije nije završen, pa bi se na osnovu sadržaja suve materije dobijena vina mogla svrstati u slatka vina. Kod meda 2 su dobijene vrijednosti prilično slične i kreću se u intervalu 5,2-5,7% i može se smatrati da je fermentacija dovedena praktično do kraja. Ovu rezidualnu suhu materiju čini veliki broj različitih materija: disaharidi kao što su saharoza, maltoza, izomaltoza, trisaharidi, tetrasaharidi [15], glicerol itd.

Što se tiče pH vrijednosti ona se kretala od 3,29 (uzorak C) do 3,73 (uzorak F). Može se primijetiti da su dobijene pH vrijednosti niže nego kod rastvora meda, što je vjerovano posljedica proizvodnje kiselina od strane kvasaca u toku fermentacije [24], kao i slabog puferskog kapaciteta rastvora meda [5]. Takođe se može primijetiti da su uzorci u koje je dodan K-metabisulfit imali veće pH vrijednosti od onih u koje nije dodan, vjerovatno jer je K-metabisulfit donekle onemogućio kvasce da produkuju kiseline. Praćenje pH vrijednosti je važno zato što sirćetna i sukcininska kiselina, proizvedene u toku fermentacije, dovode do povećanja sadržaja nedisociranih masnih kiselina, koje mogu uzrokovati usporavanje ili čak zaustavljanje fermentacije [24].

Kiselost vina se kretala od 3,47 g/l (uzorak A) do 4,43 g/l (uzorak E). Zbog niske kiselosti ova vina bi bez dodatka hemijskih sredstava (vinobran itd.) ili upotrebe odgovarajućih fizičkih ili termičkih postupaka bila nestabilna. Voćna vina treba da imaju kiselost najmanje 3,5 g/L, izražene kao jabučna kiselina, ali bi zbog mikrobiološke stabilnosti vina, ona trebala biti između 4,5 i 6,0 g/L [25].

Dobijene vrijednosti za sadržaj isparljivih kiselina u uzorcima C-F (u uzorcima A i B ovaj parameter nije bio praćen, jer fermentacija nije bila završena) nisu bile blizu vrijednostima koje mogu negativno da utiču na senzorna svojstva vina (700 mg/l) [26], i bile su skoro jednake (67-70 mg/l). Sirćetna kiselina je dominantna isparljiva komponenta u vinima i prag osjetljivosti za sirćetnu kiselinu je od 0,7-1,1 g/L [26]. Pošto su se vrijednosti dobijene u ovom radu kretale ispod ovih vrijednosti, može se smatrati da su dobijena vina bila prihvatljivog kvaliteta.

Sadržaj alkohola za uzorke C-F (u uzorcima A i B ovaj parametar nije bio praćen, jer fermentacija nije bila završena) nije se mnogo razlikovao i kretao se od 7,51 (uzorak C) do 8,07 (uzorak D). Konačni sadržaj alkohola zavisi od efikasnosti vrenja kvascem, a u studiji koju je provela Heikefelt [27] uočeno je da su cideri od soka od jabuka sorti Jonatan i Spartan imali nizak sadržaj alkohola, u poređenju sa onim koji bi trebao biti ostvaren na osnovu njihovog sadržaja šećera (procenjenog u obliku ukupne suve materije). Osim šećera, ćelije kvasca zahtijevaju i druge hranljive tvari, kao što su azot, minerale i vitamine. Ako ćelijama kvasca nedostaju hranljive materije to im može smanjiti vitalnost, a proces fermentacije može se usporiti ili prekinuti. Nakon završene fermentacije za uzorke C-F, kao i nakon 15 dana odležavanja, dobijene medovine su degustirane i ustanovljeno je da je dodani sok od aronije pozitivno uticao na okus i miris proizvoda.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu vrijednosti testiranih parametara meda može se zaključiti da je on u skladu sa vrijednostima propisanim Pravilnikom i da predstavlja dobru polaznu sirovinu za proizvodnju medovine.

Najintenzivnija fermentacija ostvarena je kod uzoraka koji potiču od meda 2 u kojima je bio kvasac i hranivo za kvasac. Dodatak hrane za kvasac je ubrzao proces fermentacije, dok je dodatak K-metabisulfita usporio fermentaciju.

Dodavanje soka od aronije nije negativno uticalo na tok fermentacije ni na hemijski sastav medovine, a pozitivno je uticao na senzorni kvalitet.

## LITERATURA

1. Janković, A.: Pčelinji proizvodi, Autorsko izdanje Beograd, Beograd (1979).
2. Škenderov, S., C. Ivanov: Pčelinji proizvodi i njihovo korištenje, Nolit, Beograd (1986).
3. Pereira, A.P., T. Dias, J. Andrade, E. Ramalhosa, L.M. Estevinho: Mead production: Selection and characterization assays of *Saccharomyces cerevisiae* strains. Food Chem. Toxicol. **47** (8) (2009) 2057-63.
4. Wintersteen, C.L. L.M. Andrae, N.J. Engeseth: Effect of Heat treatment on antioxidant capacity and flavor volatiles of mead. J. Food Sci. **70** (2) (2005) C119-C126.
5. Mendes-Ferreira, A. F. Cosme, C. Barbosa, V. Falco, A. Inês, A. Mendes-Faia: Optimization of honey-must preparation and alcoholic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae* for mead production. Int. J. Food Microbiol. **144** (2010) 193–198.
6. Ramalhosa, E., T. Gomes, A.P. Pereira, T. Dias and L.M. Estevinho: Mead production: Tradition versus modernity, in Advances in Food and Nutrition Research. Ed. Jackson, R. S. Academic Press, Burlington, VA. (2011) pp. 101–118.
7. Wu, X., L. Gu, R.L. Prior, S. McKay: Characterization of anthocyanins and proanthocyanidins in some cultivars of *Ribes*, *Aronia*, and *Sambucus* and their antioxidant capacity. J. Agric. Food Chem. **52** (2004) 7846–7856.
8. Zhao, C. M.M. Giusti, M. Malik, M.P. Moyer, B.A. Magnuson: Effects of commercial anthocyanin-rich extracts on colonic cancer and nontumorigenic colonic cell growth. J. Agric. Food Chem. **52** (2004) 6122–6128.
9. Kulling, S. E. H.M. Rawel: Chokeberry (*Aronia melanocarpa*) – a review on the characteristic components and potential health effects. Planta Med. **74** (2008) 1625.
10. Jurgoński, A. J. Juskiewicz, Z. Zduńczyk: Ingestion of black chokeberry fruit extract leads to intestinal and systemic changes in a rat model of prediabetes and hyperlipidemia. Plant Foods

Hum. Nutr. **63** (2008) 176–182.

11. Broncel, M., M. Kozirog, P. Duchnowicz, M. Koter-Michalak, J. Sikora, J. Chojnowska-Jezierska: *Aronia melanocarpa* extract reduces blood pressure, serum endothelium, lipid, and oxidative stress marker levels in patients with metabolic syndrome. *Med. Sci. Monit.* **16** (2010) CR28–CR34.
12. Denev, P., C. Kratchanov, M. Ciz, A. Lojek, M. Kratchanova: Bioavailability and antioxidant activity of black chokeberry (*Aronia melanocarpa*) polyphenols: *in vitro* and *in vivo* evidences and possible mechanisms of action: a review. *Comp. Rev. Food Sci. Saf.* **11** (2012) 471–489.
13. Zheng, W., S. Wang: Oxygen Radical Absorbing Capacity of Phenolics in Blueberries, Cranberries, Chokeberries, and Lingonberries. *J. Agric. Food Chem.* **51** (2003) 502–509.
14. Pravilnik o metodama za kontrolu meda i drugih pčelinjih proizvoda, Službeni glasnik BiH, broj 37/09.
15. Pereira, A. P., A. Mendes-Ferreira, J.M. Oliveira, L.M. Estevinho, A. Mendes-Faia: High-cell-density fermentation of *Saccharomyces cerevisiae* for the optimisation of mead production, *Food Microbiol.* **33** (2013) 114–123.
16. Blesić, M.: Tehnologija vina Praktikum, [www.tehnologija.hrane.com](http://www.tehnologija.hrane.com). (2006).
17. Pravilnik o medu i drugim pčelinjim proizvodima, Službeni glasnik BiH, broj 37/09.
18. Agenbach, W.A.: A study of must nitrogen content in relation to incomplete fermentations, yeast production and fermentation activity, in *Proceedings of the South African Society of Enology and Viticulture*, South African Society of Enology and Viticulture, Cape Town (1977) pp. 66–87
19. Henschke, P.A. and V. Jiranek: Yeasts – metabolism of nitrogen compounds, In: *Wine microbiology and biotechnology*. Ed. Fleet, G. H. Harwood Academic Publishers, Chur, Switzerland (1993).
20. Ugliano, M., B. Fedrizzi, T. Siebert, B. Travis, F. Magno, G. Versini, P.A. Henschke: Effect of nitrogen supplementation and *Saccharomyces* species on hydrogen sulfide and other volatile sulfur compounds in Shiraz fermentation and wine, *J. Agric. Food Chem.* **57** (2009) 4948–4955.
21. Bely, M., J.M. Salmon, P. Barre: Assimilable nitrogen addition and hexose transport system activity during enological fermentation, *J. Inst. Brew.* **100** (1994) 279–282.
22. Mendes-Ferreira, A., A. Mendes-Faia, C. Leão: Growth and fermentation patterns of *Saccharomyces cerevisiae* under different ammonium concentrations and its implications in winemaking industry, *J. Appl. Microbiol.* **97** (2004) 540–545.
23. Nikolaou, E., E.H. Soufleros, E. Bouloumpasi, N. Tzanetakis: Selection of indigenous *Saccharomyces cerevisiae* strains according to their oenological characteristics and vinification results. *Food Microbiology* **23** (2006) 205–211.
24. Sroka, P., T. Tuszyński: Changes in organic acid contents during mead wort fermentation, *Food Chem.* **104** (2007) 1250–1257.
25. Kolb, E., G. Demuth, U. Schurig and K. Sennewald: Voćna vina - proizvodnja u kućanstvu i obrtu, ITD. Gaudeamus d.o.o., Požega. (2007).
26. Zoecklin, B., K. Fugelsang K., B. Gump and F. Nury: *Wine Analysis and Production*, Chapman & Hall, New York (2007).
27. Heikefelt, C.: Chemical and sensory analyses of juice, cider and vinegar produced from different apple cultivars. Degree project in the Horticultural Science Programme, Swedish University of Agricultural Sciences, Alnapi, 2011.

## EFFECT OF CORRECTION OF CERTAIN PARAMETERS OF DILUTED HONEY ON MEAD PRODUCTION

Aleksandar Savić<sup>\*1</sup>, Ana Velemir<sup>1</sup>, Maja Stojković<sup>1</sup>, Predrag Ilić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, e-mail: aleksandar.savic@unibl.rs, ana.velemir@tfbl.org, majaganci@hotmail.com, ilicpedja91@gmail.com

Honey is a thick, sweet, syrupy substance, the product of honey bees (lat. *Apis mellifera* or *Apis mellifica*) obtained from the collected fruit juices and other juices processed in the bee stomach. Mead is a traditional alcoholic drink containing 8-18% vol. ethanol obtained from diluted honey with the appropriate yeast inoculations. The aim of this study is to monitor the fermentation process of two different types of honey, with or without correction of parameters that influence the rate of fermentation, using a commercial yeast Vulcaferm. In one sample 10% of the honey solution is replaced with the chokeberry juice (*Aronia melanocarpa*). Before fermentation the most important parameters of honey quality were analyzed, and the fermentation process is followed for 15-20 days. It was found that the correction of certain parameters had a positive impact on the dry matter consumption (faster fermentation), higher acidity and lower pH value while the addition of chokeberry juice had positive influence on the mead taste.

Key words: honey, mead, fermentation, chokeberry (*Aronia melanocarpa*)

## UTICAJ STRATEGIJSKOG MENADŽMENTA NA EFIKASNOST I EFEKTIVNOST PREDUZEĆA U PREHRAMBENOJ INDUSTRIJI

Stručni rad

Dragana Popara<sup>1</sup>, \*Miloš Sorak<sup>2</sup>, Miroslav Dragić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Krajina klas d.o.o. Banja Luka, dragana.popara@krajinaklas.com

<sup>2</sup>Univerzitet u Banja Luci, Tehnološki fakultet, milos.sorak@unibl.rs

<sup>3</sup>Univerzitet u Banja Luci, Tehnološki fakultet, miroslav.dragic@unibl.rs

U radu je prikazan uticaj strategijskog menadžmenta na efikasnost i efektivnost preduzeća iz oblasti prehrambene industrije. Tu se pošlo od činjenice da je za efikasno i efektivno upravljanje preduzećem neophodno izraditi strateški plan koji se sastoji od vizije, misije i strateških ciljeva. Da bi se mogao izraditi strateški plan neophodno je izvršiti analizu eksternog i internog okruženja. S obzirom da je strateški plan neophodno realizovati u procesima rada preduzeća, to je neophodno definisati i implementirati strategiju preduzeća. U cilju praćenja ostvarivanja strateškog plana, neophodno je vršiti stratešku kontrolu i izvještavati o stanju aktivnosti, te po potrebi pokretati korektivne i preventivne mjere.

Ključne riječi: strategija, industrija efikasnost, efektivnost

### UVOD

U današnje vrijeme koje karakterišu konkurencija, globalizacija i dinamične promjene, menadžment preduzeća se suočava sa problemom permanentnog povećanja efikasnosti i efektivnosti, kako kratkoročno tako i dugoročno. Problem efikasnosti i efektivnosti kod nas posebno je izražen u prehrambenoj industriji koja pored toga što vrši finalizaciju poljoprivrednih proizvoda, ima zadatak i da podstiče primarnu proizvodnju kako u obimu, tako i u kvalitetu sirovinske osnove. Iako suočena sa konkurencijom iz okruženja, koja je podstaknuta podsticajima svojih vlada, ukoliko žele da opstanu, te da se razvijaju i rastu ona moraju da permanentno povećavaju svoju efikasnost i efektivnost.

Presudnu ulogu i odgovornost za navedeni problem ima top menadžment, jer je on najodgovorniji za opstanak, razvoj i rast organizacije, koji se postiže unapređenjem njenog položaja na tržištu, kao i povećanjem njene efikasnosti i efektivnosti [1]. Zato je top menadžment odgovoran za izbor ne samo konsultantske organizacije, nego i tima koji će raditi sa njenim konsultantima na povećanju efikasnosti i efektivnosti organizacije kojom upravljaju [2]. Uspješan menadžment, koji konvergira ka ispunjavanju najviših standarda i poslovnoj izvrsnosti preduzeća, se ne rađa, nego se mora stvarati kontinuiranim i koordiniranim planskim radom [3].

Iz navedenih razloga menadžeri moraju znati da u današnjim uslovima na tržištu opstaju samo ona preduzeća koja posjeduju sposobnost kontinuiranog i brzog prilagođavanja uslovima koji se stalno mijenjaju. Drugim riječima, na tržištu opstaju najbolji i oni koji sa svojim strateškim ponašanjem žele da budu na nivou najboljih, jer kupac očekuje izuzetan kvalitet, koji ispunjava sve njegove potrebe i želje, a istovremeno je spreman da plati samo cijenu koja je povoljnija od konkurentske. Dakle, kupac očekuje vrijednost za sebe, a to je niža cijena, a viši kvalitet. Da bi mogla udovoljiti navedenim zahtjevima preduzeća moraju da razvijaju i implementiraju proces strategijskog menadžmenta [4].

## PROCES STRATEGIJSKOG MENADŽMENTA

### Pojam i definisanje strategijskog menadžmenta

Strategijski menadžment je proces permanentnog prilagođavanja organizacije promjenljivoj okolini. Njime se utvrđuju različiti putevi koji će organizaciji omogućiti opstanak, razvoj i rast. Obzirom da je strategijski menadžment okrenut prema eksternom okruženju, on treba da obezbjedi efektivnost organizacije, odnosno da se rade prave stvari. Raditi prave stvari znači isporučivati pravovremeno kupcima proizvode i usluge visokog kvaliteta, određene vrste i kvantiteta.

Postoji više definicija strategijskog menadžmenta. Tako:

Kotler strategijski menadžment definiše kao upravljački proces razvijanja i održavanja životne sposobnosti, ciljeva i sredstava organizacije u odnosu prema mogućnostima njene okoline [5].

Andelić strategijski menadžment definiše kao nauku ili umijeće formulisanja, implementacije i ocjenjivanja odluka koje omogućuju organizaciji da ostvari svoje ciljeve [6].

Wells strategijski menadžment definiše kao proces kojim vodeći članovi jedne organizacije predviđaju njenu budućnost i razvijaju neophodne postupke i operacije za dostizanje te budućnosti [7].

Todorović strategijski menadžment definiše kao proces usmjeravanja aktivnosti organizacije kojim se, na bazi šansi i opasnosti na jednoj, te jakih i slabih strana organizacije na drugoj strani, identifikuju kritični faktori poslovnog uspjeha [8].

Proces strategijskog menadžmenta danas se u različitim školama menadžmenta različito definiše. Različito se definiše redosljed faza (koraka), pa se čak i pojedine faze različito tumače. No bez obzira na različita tumačenja, strategijskim menadžmentom se definiše sveobuhvatan koncept postizanja ciljne pozicije preduzeća u određenom okruženju. Prema Mašiću, proces strategijskog menadžmenta sastoji se od sljedećih pet koraka [9]:

Analiza okruženja,

Usmjeravanje organizacije,

Formulisanje strategije,

Implementacija strategije i

Strategijska kontrola.

#### Analiza okruženja

Analiza okruženja se sprovodi radi jasnijeg definisanja trenutnog i budućeg stanja organizacije i okruženja. Zbog toga se vrše detaljna istraživanja interne i eksterne okoline sa ciljem predviđanja promjena koje će se desiti, a koje će imati uticaj na funkcionisanje preduzeća. Nakon predviđanja okruženja vrši se analiza stanja preduzeća koja treba da obuhvati:

analizu uticajnih faktora iz okoline koji izazivaju promjene i utiču na preduzeće i

analizu potencijala sa kojima raspolaže preduzeće.

Za navedenu analizu korištena je SWOT analiza. Naziv potiče od prvih slova engleskih riječi:

S - Strengths, što znači snaga, moć, otpornost

W - Weaknesses, slabosti,

O - Opportunities, šanse, mogućnosti, pogodnosti i

T - Threats, prijetnje, opasnosti.

SWOT analiza se sprovodi kroz tri faze. U prvoj fazi SWOT analize vrši se identifikacija ključnih parametara makro, mikro i interne okoline. Druga faza se odnosi na razvrstavanje parametara po grupama: šanse, opasnosti, snage i slabosti i njihovo prikazivanje u obliku SWOT matrice. Razvrstavanje parametara po grupama: prijetnje, pogodnosti, snage i slabosti prikazano je u obliku SWOT matrice. U trećoj fazi vrši se detaljna analiza SWOT matrice [4].

#### Usmjeravanje organizacije

Da bi ostvarila svoju funkciju, preduzeća prvo moraju razviti proces izrade strateškog plana. Suština strateškog plana je prepoznavanje očekivanih budućih događaja i aktivnosti koje će nastati sa promjenama u sistemu i okruženju. Menadžeri su utvrdili da preciznim definisanjem strateškog plana mogu bolje kanalisati pravac organizacije. Strateški plan se najčešće prezentuje preko VIZIJE, MISIJE, POLITIKE i STRATEGIJSKIH CILJEVA [10].

Vizija je viđenje onog što se može biti u budućnosti. Ona treba da omogući da se članovi organizacije, kao i ostale zainteresovane strane (kupci, vlasnici, isporučioци i društvo) ubijede u ispravnost projektovane budućnosti. Vizija organizacije se najčešće daje preko kraćeg jezgrovitog slogana, koji služi kao poslovna lozinka, te kratkog opisa u nekoliko rečenica, koje pojašnjavaju kako će se vizija ostvariti u budućnosti.

Misijom se daje identitet organizaciji. Njome se zapravo daje odgovor na pitanje: šta je biznis organizacije, odnosno šta je bazična svrha postojanja organizacije. Misija definiše i dalje određuje viziju organizacije sa aspekta osnovnih opredjeljenja i namjera organizacije. Ona odgovara na pitanje kako ostvariti zamišljenu sliku budućnosti. Pri tom se u obzir uzimaju mogućnosti organizacije, šanse i opasnosti u okolini, kao i zahtjevi zainteresovanih strana.

Politika treba da usmjeravanjem procesa planiranja i doprinese da se ostvare ciljevi preduzeća. Ona ukazuje na načela, stavove, principe i kriterijume, kojima se treba rukovoditi u ostvarenju definisanih ciljeva. Politika je dakle planska odluka koja odgovara na pitanje koje principe, stavove i kriterijume upotrijebiti za usmjeravanje odlučivanja i dejstava u poslovanju preduzeća.

Ciljevi predstavljaju primarne planske odluke, obzirom da vizija i misija svoju prvu konkretizaciju doživljavaju kroz formulisanje ciljeva. Oni praktično odgovaraju na pitanja šta, kada i koliko. Strateški ciljevi direktno ili indirektno utiču na sve aspekte poslovanja organizacije, zato što se sve njegove aktivnosti koriguju i usmjeravaju ka postavljenim ciljevima.

#### Oblikovanje strategije

Strategijom se vrši izbor načina za realizaciju misije i ciljeva preduzeća u datom okruženju. Ona služi da se uspostavi adekvatan odnos između okruženja i resursnih mogućnosti preduzeća, kao i da se smanji ili eliminiše jaz između potencijalnih i sadašnjih performansi u poslovanju preduzeća. Strategija se praktično nalazi između misije i ciljeva na jednoj i taktičkog planiranja na drugoj strani, jer se strategijom misija i ciljevi prevode u pravce i metode djelovanja preduzeća.

Oblikovanje strategije je proces razvijanja sveobuhvatnog prilaza prevođenja sadašnjeg stanja u neko buduće stanje (stanje definisano strateškim planom). Ovaj proces je veoma složen zbog postojanja brojnih aspekata i varijabli koje se moraju uzeti u obzir. Proces određivanja strategije sastoji se u definisanju mjera koje je potrebno sprovesti da bi se realizovali postavljeni strategijski ciljevi.

Strategija je hipoteza onoga što se misli da će funkcionisati i biti uspješno nakon njene implementacije. Zato koraci trebaju da obezbijede osnovu za testiranje da li će strategija funkcionisati, koliko se efikasno izvršava i koliko je ona efektivna u kretanju organizacije prema ostvarenju svojih ciljeva. Zbog toga savremene organizacije pored generalne strategije razvijaju i poslovne strategije, a u izvjesnim slučajevima i funkcijske strategije [11].

#### Implementacija strategije

Da bi preduzeća ostvarila svoju misiju i ciljeve, nije dovoljno samo izvršiti izbor strategije, već je neophodno izvršiti i njenu implementaciju. Implementacijom strategije se idejna rješenja prevode u praktična ostvarenja. To podrazumjeva da se:

ciljevi prevode u zadatke;

identifikuju aktivnosti;

alociraju resursi;

kreira organizaciona struktura i

uspostavi poslovna kultura.



Dok kod definisanja strategije dolazi do izražaja ekstravertna orijentacija i eksterni horizont, dotle je za implementaciju karakterističan intravertni menadžment. Prilikom formulisanja strategije treba voditi računa o veličini i vrsti promjena koje će njena implementacija zahtijevati [12].

### Strategijska kontrola

Razloge za uspostavljanje strategijske kontrole treba tražiti u činjenici, da za efikasnost i efektivnost preduzeća nije dovoljno uložiti mnogo znanja i vještina u definisanje strategijskog i iz njega izvedenih planova. Istraživanja su pokazala da mnogo znanja i vještina treba uložiti i u definisanje i uspostavljanje podloga za implementaciju tih planova u procese rada preduzeća.

Da se ne bi dogodilo da sa ogromnim uloženim naporom preduzeće ne postigne očekivanu efikasnost i efektivnost, uspostavlja se proces strategijske kontrole. Njen zadatak je da:

prati saglasnost stvarnog sa planiranim stanjem,

otkriva odstupanja između stvarnog i planiranog stanja,

otkriva protivriječnosti između planova i

po potrebi preduzima korektivne i preventivne mjere [4].

Pri tom se pod korektivnim mjerama podrazumijevaju mjere koje se preduzimaju radi otklanjanja uočenih neusaglašenosti koje se javljaju prilikom realizacije strateškog i iz njega izvedenih planova. Pod preventivnim mjerama podrazumijevaju se mjere koje se preduzimaju radi otklanjanja potencijalnih neusaglašenosti [13].

## **REZULTATI I DISKUSIJA**

Eksperimentalni dio rada rađen je u preduzeću Krajina klas d.o.o. Banja Luka u okviru projekta pod nazivom "Projektovanje i implementacija sistema menadžmenta kvalitetom prema zahtjevima standarda ISO 9001:2008" koji su radili autori ovog rada. Kao dio projekta definisan je i implementiran proces strategijskog menadžmenta. Pri tom je uspostavljen sistem praćenja i mjerenja stanja planiranih aktivnosti. Na taj način preduzeće prati i putem korektivnih i preventivnih mjera permanentno poboljšava svoju efikasnost i efektivnost.

### **Kratak opis preduzeća Krajina klas d.o.o. Banja Luka**

Preduzeće Krajina Klas d.o.o. Banja Luka, je osnovano 1997. godine. Nastalo je iz male pekare pod imenom "Manja" iz čega je proizašla i naša poznata trgovačka marka. Danas preduzeće zapošljava 470 radnika, od kojih su većina profesionalni pekari i poslastičari sa dogodišnjim iskustvom, koji uz dobro obučene inženjere tehnologije, osiguravaju prvoklasan kvalitet proizvoda i usluga. Poslovna politika preduzeća je održavanje vrhunskog i priznatog kvaliteta svojih proizvoda. Naročita pažnja posvećuje se kontroli zdravstvene ispravnosti sirovina i gotovih proizvoda, kao i higijenskim uslovima naših proizvoda, pogona i transportnih vozila.

O tome koliko se pažnje poklanja kvalitetu proizvoda govori i činjenica da je Krajina Klas dobitnik niza pohvala i priznanja. Značajniji su: 2003. i 2004. godine Zlatna medalja i Velika zlatna medalja za kvalitet na Gastronomskom sajmu u Novom Sadu, Zlatna ruža zeničkog sajma za kvalitet proizvoda-mješavine sitnih kolača 2004. godine, Bronzani simbol kvaliteta za mješavinu sitnih kolača, na Međunarodnom sajmu Promo, Tuzla, 2005, Zlatna medalja za mješavinu sitnih kolača na proljetnom sajmu hrane i pića, Novi Sad 2005, te 3 Velike zlatne medalje i jedna Zlatna medalja za hljebove bez aditiva, na poljoprivrednom sajmu hrane i pića 2016. godine.

Od 2004. godine preduzeće izvozi poslastičarske proizvode u Europsku uniju. Preduzeće ima stalnu tendenciju razvoja, što se može vidjeti iz sredstava uloženih u investiranje novih objekata za proizvodnju pekarskih i poslastičarskih proizvoda. Danas preduzeće raspolaže sa proizvodnim kapacitetima od oko 5000 m<sup>2</sup>, moderno opremljenim, a razvilo je mrežu maloprodajnih objekata

koja se sastoji od 25 objekata, smještenih u Banjaluci i drugim gradovima BiH. Preduzeće Krajina Klas razvija poslovnu politiku kojom se pruža mogućnost za zapošljavanje mladih kadrova

### **Definisanje i implementacija strategijskog menadžmenta u preduzeću Krajina klas d.o.o. Banja Luka**

Proces definisanja i implementacije strategijskog menadžmenta u preduzeću Krajina klas d.o.o. Banja Luka je izveden kroz pet koraka, i to:

Analiza okruženja,  
Izrada strateškog plana,  
Formulisanje strategije,  
Implementacija strategije i  
Strategijska kontrola.

#### Analiza okruženja

Analiza eksternog i internog okruženja je sprovedena radi jasnijeg definisanja trenutnog i budućeg stanja preduzeća i okruženja. U tom smislu preduzeće je uspostavilo odgovarajuću komunikaciju i konsultacije sa internim i eksternim zainteresovanim stranama radi otkrivanja sadašnjih i budućih očekivanja korisnika i drugih zainteresovanih strana. Komunikacije i konsultacije su obavljane prilikom: obilazaka domaćeg i stranog tržišta, sajмова, izložbi, kupaca, dnevnim kontaktima sa kupcima i na druge pogodne načine.

Za navedenu analizu korišćena je SWOT analiza koja je sprovedena kroz tri faze. U prvoj fazi izvršena je identifikacija ključnih parametara eksterne i interne okoline. Druga faza se odnosila na razvrstavanje parametara po grupama: šanse, opasnosti, snage i slabosti i njihovo prikazivanje u obliku SWOT matrice (Prikaz 1). U trećoj fazi izvršena je detaljna analiza SWOT matrice. Rezultat te analize je strateški plan i strategija preduzeća.

Prikaz 1. SWOT analiza

Analiza unutrašnjeg stanja	
SNAGA (O)	SLABOST (S)
Značajna kompetitivnost Odgovarajući finansijski resursi Dovoljno znanje i vještine Povoljna mišljenja potrošača Prepoznatljivost na tržištu Kvalitet poslovne strategije Odgovarajuća tehnologija Troškovne prednosti Sposobnost uvođenja novogproizvoda u realnom vremenu Kvalitetan menadžment	Nedovoljna profitabilnost Visoki troškovi proizvodnje
Analiza uslova okoline	
ŠANSE (P)	OPASNOST (O)
Osvajanje novih tržišta Proširenje strukture proizvoda Ubrzan tržišni rast Visoka pozicija među konkurentskim preduzećima	Pojava novih konkurenata Rast troškova ulaznih materijala Promjene potreba i ukusa potrošača Socijalna situacija

### Strategijska dejstva

Iskoristiti kompetentnost, znanje i vještine za osvajanje novih tržišta i proširenje strukture proizvodnog programa,

Iskoristiti kvalitet poslovne strategije i sposobnost uvođenja novog proizvoda u realnom vremenu za ulazak u kvalitetnije proizvodne grane i brži tržišni rast,

Posvećivanje posebne pažnje ugovorenim terminima isporuke radi održavanja visoke pozicije među konkurentnim preduzećima i

Iskoristiti finansijske resurse za razvoj novih i unapređenje postojećih postupaka prerade brašna radi povećanja produktivnosti.

### Izrada strateškog plana

Strateški plan je urađen na osnovu analize poslovnih izvještaja i SWOT analize, gdje su procjenjene ključne karakteristike preduzeća za period srednjoročnog plana. Pošto je on osnovna podloga i prvi korak, odakle kreću sve ostale aktivnosti, to se isti radio uz stalni nadzor i instrukcije top menadžmenta, jer je on odgovoran za njegovo ispravno definisanje i sprovođenje. Preduzeće je svoj strateški plan prezentovalo preko VIZIJE, MISIJE, POLITIKE i CILJEVA.

**Vizija** preduzeća je: *"Integralna kompanija za razvoj, proizvodnju, maloprodaju i veleprodaju pekarskih i poslastičarskih proizvoda, te maloprodaja i veleprodaja sirovina za poslastičarsku proizvodnju"*. Ostvarenjem vizije preduzeće želi postati fleksibilna regionalna kompanija koja će se nositi sa dinamičnim promjenama u razvoju, proizvodnji, maloprodaji i veleprodaji pekarskih i poslastičarskih proizvoda, te maloprodaji i veleprodaji sirovina za poslastičarsku proizvodnju. Naime, ulaskom u navedeno područje, preduzeće želi pristup novim informacionim tehnologijama, materijalima i naučnim dostignućima u oblasti razvoja, proizvodnje, maloprodaje i veleprodaje pekarskih proizvoda, te maloprodaje i veleprodaje sirovina za poslastičarsku proizvodnju.

**Misijom**, preduzeće je definisalo svoj identitet, sa aspekta osnovnih opredjeljenja i namjera. Svoju misiju preduzeće je opisalo kroz četiri segmenta: svrha egzistencije, odnos prema zainteresovanim stranama, standarde ponašanja i pokretačke poluge (Prikaz 2).

Prikaz 2. Misija preduzeća

<p><b>1. Svrha egzistencije</b></p> <p><b>Proizvodni program:</b></p> <p>Pekarski proizvodi</p> <p>Poslastičarski proizvodi</p> <p>Sladoledi</p> <p><b>Program trgovine:</b></p> <p>Sirovine za poslastičarstvo i sladolede</p> <p>Ambalaža</p> <p>Alati, mašine i oprema za poslastičarstvo i sladolede</p> <p><b>Kupci:</b></p> <p>Trgovine</p> <p>Fizička lica</p> <p>Pekare</p> <p>Konditorska industrija</p> <p>Slastičarne</p> <p><b>Tehnologije:</b></p> <p>Odvaga sirovina</p> <p>Miješanje sirovina</p> <p>Oblikovanje ...</p>
<p><b>2. Odnos prema zainteresovanim stranama</b></p> <p>kupcima ćemo obezbjediti najkvalitetnije pekarske i poslastičarske proizvode i usluge koji u potpunosti zadovoljavaju i prevazilaze njihova očekivanja,</p> <p>zaposlenima ćemo obezbjediti sigurnost egzistencije i omogućiti obuku radi uspješnijeg prihvatanja novih metoda rada,</p>

redovno ćemo izmirivati obaveze prema društvu i vodićemo računa o zaštiti okoline.
<b>3. Standardi ponašanja</b> kooperativnost u postupcima ostvarenja strategije preduzeća, stavljanje energije u službu ostvarenja strategije preduzeća, prilagođavanje uslovima rada u okolini ...
<b>4. Pokretačke poluge</b> <b>Racionalni postupci:</b> osposobljavanje menadžera za upravljanje i timski rad i osposobljavanje kadrova za kulturno, kvalitetno, prijatno i nenametljivo izvršavanje zadataka. <b>Moralni principi:</b> težnja ka zadovoljenju društvenih potreba, poštenje i iskrenost, težnja ka stalnom poboljšanju...

**Politikom**, preduzeće je definisalo principe, stavove i kriterijume koje će upotrijebiti za usmjeravanje odlučivanja i dejstava u poslovanju preduzeća radi ostvarenja postavljenih ciljeva. Ona je definisana kroz dva nivoa. Prvi nivo je primarna politika, kojom su definisani principi na nivou preduzeća koji će se koristiti prilikom ostvarivanja ciljeva preduzeća. Drugi nivo je sekundarna politika kojom su definisani principi preduzeća po pojedinim funkcijama (Prikaz 3).

#### Prikaz 3. Politika preduzeća

<b>PRIMARNA POLITIKA</b> efikasnost i efektivnost preduzeća podizati kupovinom savremene opreme, umjesto povećanja broja radne snage, opstanak, razvoj i rast preduzeća primarno ostvarivati sopstvenim razvojem, kompetentnost učesnika u procesima rada stalno podizati programiranim obukama, preispitivanjem sistema menadžmenta kvalitetom u relevantnim terminima, korektivnim i preventivnim mjerama vršiti stalna unapređenja postupaka rada...
<b>SEKUNDARNA POLITIKA</b> <b>Predstavnik rukovodstva za kvalitet</b> povećanje efikasnosti i efektivnosti preduzeća, vršiti razvojem i unapređenjem sistema menadžmenta kvalitetom prema seriji standarda ISO 9001:2000 otvorenost za saradnju sa svim zainteresovanim stranama (kupci, isporučioči, zaposleni, društvena zajednica) na unapređenju sistema menadžmenta kvalitetom... <b>Razvoj</b> usklađivanje plana razvoja, usvajanje novih proizvoda i tehnologija vršiti zajedno sa komercijalnom funkcijom, razvoj i osvajanje novih proizvoda vršiti primarno sa sopstvenim kadrom ... <b>Proizvodnja</b> motivaciju radnika vršiti kroz stimulacije, stvaranje profitnih centara i uspostavljanje normativa rada, preventivno održavanje vršiti na osnovu utvrđenog stanja opreme...

**Ciljevima**, preduzeće je definisalo željena stanja po pojedinim aktivnostima koja želi da postigne u dužem i kraćem periodu. Ciljevi su definisani kroz dva nivoa. Prvi nivo su primarni ciljevi kojim se definiše šta preduzeće kao cjelina želi postići u budućnosti po pojedinim segmentima poslovanja. Drugi nivo su sekundarni ciljevi kojim su definisana stanja koje preduzeće želi postići u pojedinim funkcijama (Prikaz 4).

### Prikaz 3. Ciljevi preduzeća

<b>PRIMARNI CILJEVI</b> povećanje obima proizvodnje za 10 % na godišnjem nivou povećanje produktivnosti za 5 % na godišnjem nivou povećanje stepena motivacije povećanjem plata za 5% ...
<b>SEKUNDARNI CILJEVI</b> Predstavnik rukovodstva za kvalitet preko 6 korektivnih/preventivnih mjera na godišnjem nivou Marketing 100 % zadovoljni kupci 100% na vrijeme realizovani ugovori Nabavka 100% na vrijeme realizovane narudžbe Tehnička priprema ispod 24000 KM neusaglašenosti na godišnjem nivou Razvoj 100% ostvarenje plana razvoja Proizvodnja 100% pravovremeno urađeni radnih nalozi 100% ostvarenje plana održavanja...

#### Oblikovanje strategije

Proces određivanja strategije sastojao se u definisanju mjera koje je potrebno sprovesti da bi se realizovali postavljeni ciljevi, a posljedično tome i strateški plan preduzeća. Na osnovu SWOT analize i analize prethodno izložene vizije, misije, ciljeva i politike preduzeće se odlučilo za strategiju postojanog rasta koja će biti ostvarena povećanjem plasmana postojećih i razvojem novih proizvoda.

Obzirom da se u preduzeću generalna strategija odnosi na povećanje plasmana postojećih i razvojem novih proizvoda, to je menadžment preduzeća prepoznao sljedeće poslovne strategije:

Proizvod dobrog dizajna i visokog kvaliteta,

Karakteristike proizvoda prema potrebama kupaca i kulturi tržišta,

Ekološki pouzdan proizvod,


Pravovremene usluge korisnicima proizvoda i

Razvoj direktnog marketinga (pospješuje se lakoća naručivanja proizvoda od strane kupca-komunikacija dovodi do lakšeg međusobnog razumijevanja kupaca i osoblja).

#### Strategijska kontrola

Da bi preduzeće moglo pratiti proces ostvarenja strateškog plana, na kraju svake kalendarske godine svi rukovodioci su dužni da prave izvještaje o stanjima svojih aktivnosti. Pri tom su rukovodioci dužni da se pored izvještaja o ostvarenju ciljeva osvrnu na najčešće probleme koji su imali u toku godine. Pored toga, od rukovodilaca se zahtijeva da predlože ciljeve za narednu godinu, kao i mjere koje će poduzeti da se ostvare predloženi ciljevi.

U cilju što kvalitetnije obrade podataka, svi izvještaji se rade na istim obrascima (slika 1) koji je kreiran prilikom izrade i implementacije projekta. To omogućuje da se podaci obrađuju na računaru, što ubrzava proces prenošenja informacija. Pri tom treba napomenuti da se svi izvještaji preispituju prilikom preispitivanja sistema menadžmenta kvalitetom i zauzimaju se odgovarajući stavovi koji su obavezujući za sve rukovodioce.

 <b>KRAJINA KLAS</b> <small>Влада Републике Српске          Републички центар за заштиту животне средине          Контакт: 00 381 91 429 944, Факс: 00 381 91 429 955          e-mail: k-klas@rcsr.net, www.krajinklas.com</small>		<b>IZVJEŠTAJ O STANJU AKTIVNOSTI</b> Funkcija: _____ Period: _____ do _____		Br. dok .		
				List		
				Listova		
<b>NAJČEŠĆI PROBLEMI</b>						
<b>MJERLJIVI CILJEVI POSLOVANJA</b>						
Faktor uspjeha						
Mjerila	Naziv	Jed. Mj.	Opis mjerila	Ciljna vrijednost	Stvarna vrijednost	
<b>PRIJEDLOG AKTIVNOSTI ZA OTKLANJANJE UZROKA POJAVE PROBLEMA</b>						
<b>IZVJEŠTAJ</b>						
1. Ostvarenje ciljeva						
2. Ostvarenje zadataka						
3. Najčešći problemi						
4. Prijedlog ciljeva za iduću godinu		Mjerila	Naziv	Jed. Mj.	Opis mjerila	Ciljna vrijednost
5. Prijedlog zadataka za iduću godinu						
		Izradio		Pregledao	Odobrio	
Datum						
Potpis						

Slika 1. Izvještaj o stanju aktivnosti

## ZAKLJUČAK

Iz rečenog proizilazi da je veoma bitno da organizacije razviju proces strategijskog menadžmenta koji se najčešće prezentuje preko analize okruženja, strateškog plana, definisane strategije i načina njene implementacije i strategijske kontrole. Na taj način povećava se sposobnost preduzeća da odgovori na promjenjive zahtjeve okruženja, a da se pri tom ostvari projektovana efikasnost i efektivnost organizacije. Pri tom se mogu izvući sljedeći zaključci:

Analiza faktora spoljašnjeg i unutrašnjeg okruženja omogućava da se definiše strateški plan organizacije;

Strateški plan je osnovna podloga i prvi korak u njihovom upravljanju, odakle kreću sve ostale aktivnosti, pa se zato isti treba raditi uz njegov stalni nadzor i instrukcije;

Da bi implementirao strateški plan neophodno je definisati i implementirati odgovarajuću strategiju;

Uspostavljenjem strategijske kontrole za praćenje, mjerenje i izvještavanje o stanju poslovnih aktivnosti, iste je moguće primjenom korektivnih i preventivnih mjera ne samo održavati na željenom nivou, nego i permanentno poboljšavati;

Razvijeni proces izrade strategijskog plana omogućava poboljšanje kvaliteta poslovanja preduzeća.

## LITERATURA

- [1] Bobrek, M.; Milekić, M.; Macanović K., (2015): Upravljanje kvalitetom, Integrirani sistemi upravljanja prema ISO 9001:2015, Saobraćajni fakultet, Doboj,
- [2] Moljević, S., Radoslav Grujić, R., Božičković, R., Gojković, R.: Analysis of the need to improve quality in the manufacturing industry, VIIth International Metallurgical Congress, Metallurgy, materials and environment, 09th – 12st June 2016 Ohrid, Republic of Macedonia
- [3] Božičković R., Sorak M., Maksimović R.: Stvaranje Lean vođstva, 6. Međunarodno savetovanje o dostignućima u elektro i mašinskoj industriji – DEMI 2003, Banja Luka 2013, str. 301-306
- [4] Sorak, M.: Upravljanje industrijskim sistemima , Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2015
- [5] Kotler F.: Upravljanje marketingom, Informator, Zagreb, 1988.
- [6] Andelić, G.: Strategijski menadžment, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 2008
- [7] Wells, L. D.: "Strategic Management for Senior Leaders", Department of the Navy Total Quality Leadership Office, Arlington-Virginia 2000.
- [8] Todorović, J.: Strategijski i operativni menadžment, Conzit, Beograd, 2003.
- [9] Mašić B.: Strategijski menadžment, Univerutet Singidunum, Beograd, 2009.
- [10] Šehić Dž.: Strategijski menadžment, "SLOVO", Mostar 2001
- [11] Tanasić Z; Janjić G.: Bobrek M.: Organizacija i menadžment, Univerzitet u Banjoj Luci, Mašinski fakultet, Banja Luka, 2016.
- [12] Carić N. i drugi: Kreiranje poslovnih strategija, Pojmovi, principi i tehnike, Adižes Southeast Europe, Novi Sad, 2005.
- [13] IIS, SRPS ISO 9001:2008- Sistemi menadžmenta kvalitetom – Zahtjevi

## ZADOVOLJENJE RDA VRIJEDNOSTI ZA MINERALNE MATERIJE PRI KONZUMIRANJU SVJEŽIH BOROVNICA (*Vaccinium myrtillus* L.)

Naučni rad

Ladislav Vasilišin<sup>1\*</sup>, Nataša Lakić-Karalić<sup>1</sup>, Goran Vučić<sup>1</sup>, Zoran Kukrić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73, \*ladgre@yahoo.com

Voće u svježem stanju je dobar izvor u ishrani za vitamine, mineralne materije, glukozu, fruktozu i organske kiseline. U ovom radu dat je hemijski sastav svježe borovnice (*Vaccinium myrtillus* L.) sa posebnim naglaskom na sadržaj mineralnih materija tj. različitih elemenata i njihov unos u organizam putem konzumiranja svježe borovnice. Takođe utvrđeno je da je sadržaj toksičnih elemenata (olova i kadmijuma) u svježoj borovnici ispod zakonom dozvoljene granice za jagodasto i bobičasto voće. Sadržaj pojedinih komponenti hemijskog sastava u svježoj borovnici određen je standardnim AOAC metodama. Sadržaj pojedinih elemenata određen je nakon vlažnog spaljivanja plamenom tehnikom atomske apsorpcione spektrometrije. Na osnovu sadržaja pojedinih elemenata izvršen je proračun zadovoljenja RDA vrijednosti za mineralne materije pri konzumiranju 150 g svježih borovnica. Proračun je izvršen prema RDA tablicama za mineralne materije u Bosni i Hercegovini i prema RDA tablicama za mineralne materije i različite kategorije stanovništva u SAD. Svježa borovnica je prema RDA tablicama za mineralne materije u Bosni i Hercegovini značajan izvor mangana (143,5%), bakara (35%) i hroma (22%) u ishrani.

Ključne riječi: borovnica, mineralne materije, RDA vrijednosti

### UVOD

Veliki problem savremenog društva je nepravilna ishrana. Posljedica te nepravilne ishrane je nedostatak mineralnih materija u svakodnevnoj ishrani. Ovaj nedostatak mineralnih materija u ishrani može da dovede do raznih oboljenja. Voće, kao namirnica, može da predstavlja značajan izvor mineralnih materija u ishrani. Mineralne materije imaju različite uloge u normalnom funkcionisanju ljudskog organizma. Značajan dio mase čovjeka, oko 4%, otpada na mineralne materije [1]. Nedostatak mineralnih materija prouzrokuje niz poremećaja u metabolizmu, a takođe i prekomjerni unos može nepovoljno da utiče na normalno funkcionisanje organizma. Optimalna količina pojedinih minerala koja je potrebna da se unese u organizam putem ishrane data je u tzv. RDA (Recommended Dietary Allowances) tablicama. To su preporučene dnevne potrebe za određene elemente čijim se unošenjem u organizam zadovoljava 97-98% potreba skoro svih zdravih pojedinaca određene starosne grupe i pola. Ovaj podatak je namijenjen opštoj zdravoj populaciji i ne uzima u obzir pojedince sa specifičnim nutritivnim potrebama [2]. Vrijednosti za pojedine elemente u ovim tablicama zavise od podneblja i navika u ishrani stanovništva, a takođe i od pola i uzrasta. Mnoge zemlje u svijetu, pa tako i Bosna i Hercegovina imaju svoje tablice [3].

Kalcijum je najzastupljeniji metal u ljudskom organizmu, na njega otpada 2-4% mase tijela[4]. Oko 95% od ukupne količine kalcijuma smješteno je u kostima i zubima, a ostatak se nalazi u tjelesnim tečnostima i u međucelijskom prostoru u jonskom obliku [5]. Od ukupne količine kalcijuma koja se unese u organizam resorbuje se oko 30%. Uloga kalcijuma u ljudskom organizmu je višestruka. On učestvuje u formiranju kostiju i zuba, koagulaciji krvi, kontrakciji i relaksaciji mišića, regulisanju osmotskog pritiska, funkcionisanju nervnih ćelija i aktivaciji nekih fermenta [5]. Niži dnevni unos kalcijuma od potrebnog ima za posljedicu smanjenje njegovog sadržaja u krvnoj plazmi, grčenje



mišića, rahitis kod djece i osteoporozi kod odraslih. Previsok unos kalcijuma može da smanji resorpciju drugih metala, a takođe i da dovede do oštećenja bubrega i hiperkalcemije [4]. Prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini preporučeni dnevni unos za sve kategorije stanovništva je 800 mg [6]. Preporučeni dnevni unos kalcijuma prema RDA tablicama u SAD-u je 1000 mg za odrasle muškarce, 1000 mg za djecu i 1200 mg za odrasle žene [7].

Natrijum je uglavnom smješten u međucelijskoj tečnosti. Na natrijum otpada oko 0,15% tjelesne mase. Uloga natrijuma u organizmu je da reguliše kiselobaznu ravnotežu i osmotski pritisak, pomaže kod prenosa nervnog impulsa i kontrakcije mišića. U organizmu natrijum uglavnom dopire putem kuhinjske soli. Nedostatak natrijuma u organizmu može da prouzrokuje gubitak apetita, opštu slabost organizma, grčenje mišića i sniženje krvnog pritiska. Dugotrajno prekomjerno unošenje natrijuma u organizam dovodi do povećanja krvnog pritiska. RDA tablice u Bosni i Hercegovini nemaju preporučeni dnevni unos za natrijum. Prema RDA tablicama u SAD-u preporučeni dnevni unos natrijuma za odrasle osobe je 1500 mg i za djecu od 7 do 10 godina 1200 mg [8].

Kalijum je element koji se u ljudskom organizmu nalazi uglavnom u ćelijama. Kalijum učestvuje u regulaciji ravnoteže tjelesnih tečnosti, prenosu nervnih impulsa i kontrakciji mišića, utiče na rad srca, a takođe učestvuje i u različitim biohemijskim reakcijama u organizmu [9]. Ukoliko se nedovoljno unosi u organizam može doći do srčanih smetnji, mišićne slabosti, mučnine, pospanosti i nervne razdražljivosti [10]. Prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva preporučeni dnevni unos za kalijum je 2000 mg [6], a prema RDA tablicama u SAD-u za odrasle osobe je 4700 mg i za djecu 3800 mg [8].

Preko 60% svog magnezijuma u ljudskom tijelu ulazi u sastav kostiju, oko 27% se nalazi u mišićima, 6-7% nalazi se u ćelijama, a manje od 1% nalazi se u međucelijskom prostoru [11]. Od ukupne količine magnezijuma koja se unese u organizam putem ishrane resorbuje se oko 40-50%. Resorpciju magnezijuma otežavaju masti i proteini. U ljudskom organizmu magnezijum učestvuje u relaksaciji mišića, regulaciji krvnog pritiska i različitim biohemijskim procesima. Kod zdravih odraslih osoba nedostatak magnezijuma je rijedak. Razlog za to može biti to što zdravi bubrezi ograničavaju izlučivanje magnezijuma iz organizma, kada je njegov sadržaj nizak [11]. Nedostatak magnezijuma u organizmu može da ima za posljedicu opštu slabost organizma, smanjenu pokretljivost i može da prouzrokuje probleme sa gutanjem [12]. Preporučeni dnevni unos za magnezijum prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva je 375 mg [6], a prema RDA tablicama u SAD-u za odrasle muške osobe je 420 mg, odrasle ženske osobe 310 mg i za djecu 240 mg [7].

Ukupna količina gvožđa u organizmu odraslog čovjeka iznosi oko 4 g. Gvožđe ima višestruku ulogu u organizmu. Učestvuje u transportu kiseonika od pluća do tkiva. Većina elementarnog gvožđa u ljudskom organizmu nalazi se u hemoglobulinu. Gvožđe je takođe i sastavni dio brojnih fermenta i citohroma a, b, c. [13]. Zbog nedostatka gvožđa u organizmu dolazi do malokrvnosti, smanjenja otpornosti na infekcije, smanjenja radne sposobnosti i problema u prenosu kiseonika od pluća do ćelija. Povećan unos gvožđa u organizam u dužem vremenskom periodu može prouzrokovati hemisidrozu, cirozu jetre, isuficijenciju pankreasa, dijabetes i kardiovaskularne poremećaje. Dnevne potrebe organizma za gvožđem zavise od uzrasta i pola, a uslovljene su fiziološkim stanjima, kao što su trudnoća i laktacija. Preporučeni dnevni unos gvožđa prema RDA tablicama Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva je 14 mg [6]. Prema RDA tablicama za gvožđe u SAD-u, preporučeni dnevni unos za odrasle muškarce je 8 mg, za odrasle žene 18 mg i za djecu 10 mg [14].

U ljudskom tijelu cink se nalazi u količini od 2-2,5 g i to uglavnom u međućeliskom prostoru. Cink ulazi u sastav više od 300 fermenta koji katalizuju procese nastanka energije, stvaranja imunološkog sistema, sinteze proteina, hemoglobulina i vitamina A. Cink takođe učestvuje u metabolizmu ugljenih hidrata i nukleinskih kiselina [15]. Nedostatak cinka u organizmu prouzrokuje kašnjenje u skeletnom razvoju i defekte u mineralizaciji kostiju, gubitak apetita, usporeno zarastanje rana, bolesti kože i očiju i neurološke poremećaje. Cink je relativno netoksičan element, ne kumulira se u organizmu nakon dužeg povećanog unošenja. Rijetki su slučajevi toksičnih efekata koji su rezultat prekomjernog unosa cinka u organizam. Preporučena RDA vrijednost za cink prema tablicama u Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva je 10 mg [6]. Preporučeni dnevni unos za cink prema RDA tablicama u SAD-u je 11 mg za odrasle muškarce, 8 mg za žene i 5 mg za djecu [14].

Bakar je element koji se nalazi u tragovima u ljudskom organizmu. Bakar je značajan za metabolizam gvožđa, sintezu hemoglobulina i stvaranje eritrocita i funkcionisanje nervnog sistema. Takođe učestvuje u izgradnji vezivnog tkiva i ćelijskom disanju [16]. Veće dnevne doze bakra od 10 mg su toksične za čovjeka, ali pošto izazivaju mučninu i povraćanje lako se izbacuju iz organizma. Uslijed deficita bakra javljaju se neurološki poremećaji. Preporučeni dnevni unos za bakar prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva je 1 mg [6], a prema RDA tablicama u SAD-u za odrasle osobe je 0,9 mg i za djecu 0,44 mg [14].

Mangan se u ljudskom tijelu nalazi u količini od 10-15 mg, od čega se polovina nalazi u kostima. U ljudskom organizmu mangan je odgovoran za funkcionisanje brojnih fermenta. Takođe mangan ima ulogu u stvaranju energije u ćelijama, sintezi proteina i holesterola, stvaranja kostiju i sintezi muko polisaharida. Mangan pomaže sintezu hemoglobina, predstavlja faktor rasta, utiče na metabolizam kalcijuma i fosfora i potpomaže funkciju polnih žlijezda [16]. Preporučeni dnevni unos mangana prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva je 2 mg [6]. Preporučeni dnevni unos mangana prema RDA tablicama u SAD-u je 2,3 mg za odrasle muškarce, 1,5 mg za djecu i 1,8 mg za odrasle žene [14].

U ljudskom organizmu hrom je neophodan za metabolizam glukoze, lipida i iskorištenje aminokiselina. Takođe smatra se da može preventivno djelovati kod dijabetesa i arteroskleroze [17]. Preporučeni dnevni unos hroma prema RDA tablicama Bosni i Hercegovini za sve kategorije stanovništva je 40 µg [6]. Preporučeni dnevni unos hroma prema RDA tablicama u SAD-u je 35 µg za odrasle muškarce, 15 µg za djecu i 25 µg za odrasle žene [14].

## MATERIJAL I METODE RADA

U ovom radu vršeno je višegodišnje praćenje količine pojedinih komponenti hemijskog sastava šumske borovnice (*Vaccinium myrtillus L.*) sa banjalučke regije. Poseban naglasak je dat na količinu pojedinih elemenata. Na osnovu prosječnih količina pojedinih elemenata izvršen je proračun zadovoljenja RDA vrijednosti za mineralne materije pri konzumiranju svježe šumske borovnice. Proračun je izvršen prema RDA tablicama za mineralne materije u Bosni i Hercegovini i SAD.

Šumska borovnica (*Vaccinium myrtillus L.*) je grm visine do 50 cm, raste u blizini bukovih i četinarskih šuma. Plod šumske borovnice su bobice tamno plave boje, prijatnog slatko-nakiselog ukusa. Uzorak za analizu, za svaku godinu, uzet je sa pet različitih lokacija banjalučke regije. Na svakoj lokaciji ubrano je oko kilogram uzorka u konzumnoj zrelosti. Svih pet uzoraka su pomiješani i metodom četvrtanja dobijen je zbirni uzorak težine oko 600g [18]. Poslije uklanjanja otpada,

zbirni uzorak je opran i homogenizovan u mlinu "Triple spindle mixer, Hamilton Beach". Iz homogenizovanog zbirnog uzorka je izdvojena potrebna količina uzorka za određenu analizu. Pojedine komponente hemijskog sastava određene su standardnim AOAC metodama [19]. Za svaku komponentu hemijskog sastava rađene su tri paralelne analize.

Priprema uzorka za određivanje mineralnih materija vršena je vlažnim spaljivanjem u smjesi azotne i perhlorne kiseline [20]. Takođe su rađene tri paralelne analize za svaki element. Sadržaj pojedinih elemenata u pripremljenim uzorcima određen je metodom atomske apsorpcione spektrometrije na AAS Unicam SP9, prema upustvima proizvođača.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Sadržaj pojedinih komponenti hemijskog sastava kod šumske borovnice (*Vaccinium myrtillus L.*) u toku četverogodišnjeg ispitivanja kretao se određenom rasponu i kao takav prikazan je u Tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav šumske borovnice (*Vaccinium myrtillus L.*) u g/100g

Suva materija	Invertni šećer	Saharoza	Sadržaj kiselina (kao limunska)	Pepeo
13,0-17,0	5,5-9,0	0,5-0,9	0,9-1,1	0,2-0,3

Sadržaj pojedinih komponenti hemijskog sastava varirao je od godine do godine, što se vidi po širini intervala. To je i razumljivo jer na hemijski sastav utiču vremenski uslovi u toku vegetacije, a oni su se razlikovali od godine do godine. Sadržaj suve materije je bio nešto veći u odnosu na literaturne podatke za šumsku borovnicu koji iznose od 8-11,5% [21]. Prema literaturnim podacima sadržaj ukupnih šećera se kretao u intervalu od 2,8-7,9% [21], a u našem slučaju sadržaj invertnog šećera je bio u intervalu 5,5-9,0% i saharoze od 0,5-0,9%. Možemo reći da je sadržaj šećera nešto uvećan u odnosu na literaturne podatke. Sadržaj ukupnih kiselina i pepela je bio u skladu sa literaturnim podacima koji iznose za kiseline 0,76-1,53% i pepeo 0,25% [21].

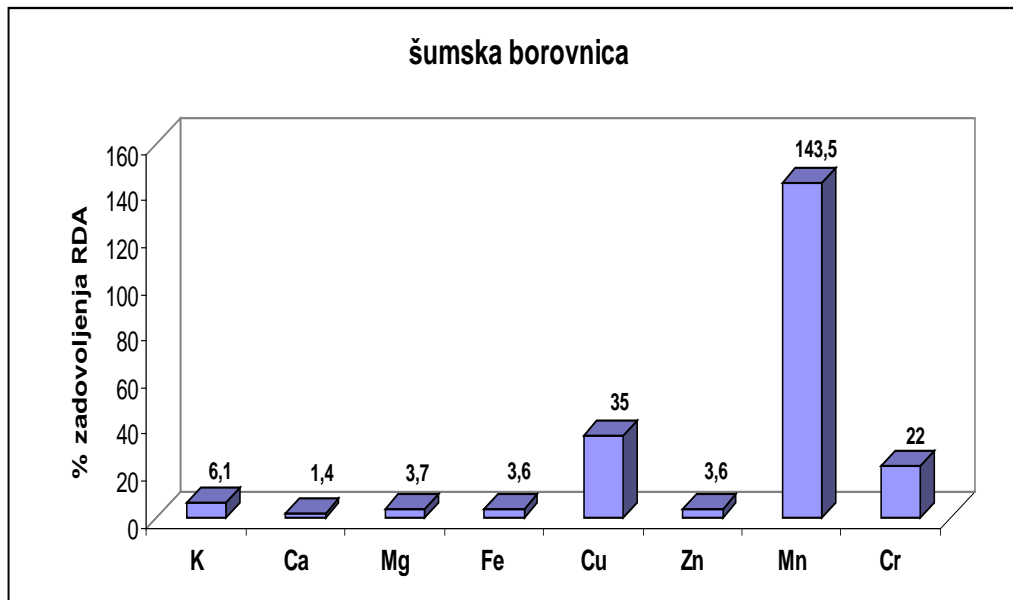
Sadržaj pojedinih elemenata je takođe rezultat četverogodišnjih ispitivanja i predstavlja aritmetičku sredinu svih mjerenja za pojedini element u toku četiri godine. Vrijednosti tih mjerenja sa standardnom devijacijom su prikazane u Tabeli 2.

Tabela 2. Sadržaj mineralnih materija (mg/100g)  $\pm$  standardna devijacija u šumskoj borovnici (*Vaccinium myrtillus L.*)

Na	K	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Mn	Cr ( $\mu$ g)
0,81 (0,017)	81,6 (1,289)	7,3 (0,362)	9,1 (0,422)	0,33 (0,008)	0,23 (0,007)	0,24 (0,007)	1,91 (0,064)	5,86 (0,042)

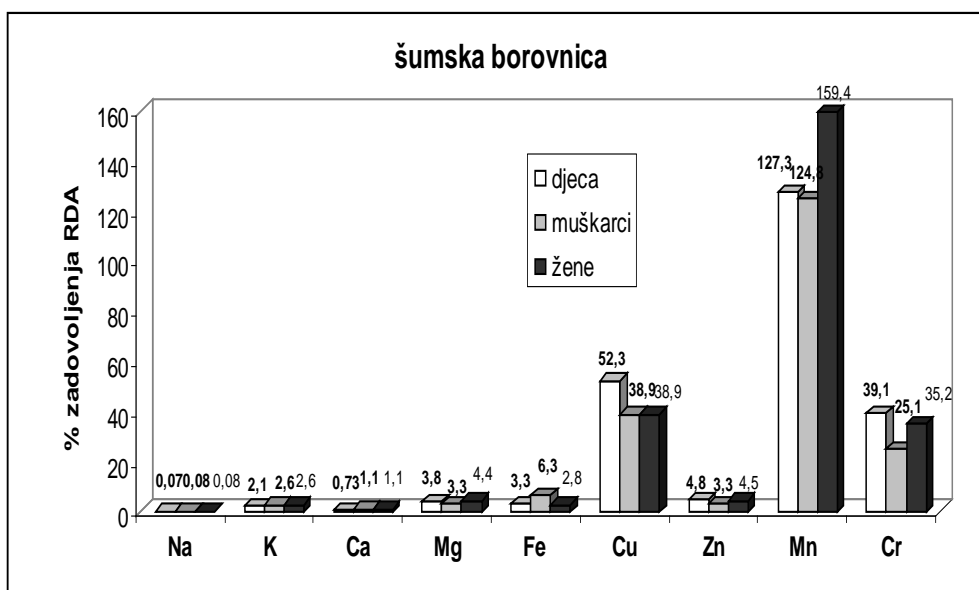
Sadržaj natrijuma u šumskoj borovnici (*Vaccinium myrtillus L.*) je nekoliko puta veći u odnosu na literaturne podatke koji iznose 0,11-0,22 mg [21]. Sadržaj kalijuma je nešto iznad literaturnih podataka (56-80 mg), a kalcijuma znatno ispod literaturnih podataka (15-35 mg) [21]. Literaturni podaci za magnezijum su 6-10 mg a za gvožđe su 0,15-0,60 mg [21], tako da su naši rezultati u skladu sa literaturnim. Sadržaj cinka je bio nešto iznad literaturnih podataka (0,06-0,12 mg), a sadržaj mangana je u skladu sa literaturnim podacima (1,2-3,9 mg) [21]. U literaturi nismo našli podatke za sadržaj bakra i hroma tako da ih nismo mogli porediti.

Takođe određivan je i sadržaj toksičnih elemenata olova i kadmijuma i u svim uzorcima on je bio ispod granice detekcije, što je ispod pravilnikom dozvoljene granice za ove elemente [22]. Na slici 1. prikazano je procentno zadovoljenje RDA vrijednosti za mineralne materije prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini pri konzumiranju 150 g svježje šumske borovnice.



Slika 1. Procentno zadovoljenje RDA vrijednosti za mineralne materije prema RDA tablicama u BiH pri konzumiranju svježje šumske borovnice (*Vaccinium myrtillus* L.)

Pri konzumiranju 150 g svježje šumske borovnice izuzetno dobro zadovoljenje RDA vrijednosti za mineralne materije prema RDA tablicama u Bosni i Hercegovini je za mangan, čak 143,5%. Može se reći da je još dobro za bakar 35% i hrom 22%, za ostale elemente to zadovoljenje je neznatno i ne prelazi 6,1%. Na slici 2. prikazano je procentno zadovoljenje RDA vrijednosti za mineralne materije prema RDA tablicama u SAD za različite kategorije stanovništva pri konzumiranju 150 g svježih šumskih borovnica za odrasle i 100 g za djecu.



Slika 2. Procentno zadovoljenje RDA vrijednosti za mineralne materije prema RDA tablicama u

SAD za različite kategorije stanovništva pri konzumiranju svježe šumske borovnice  
Prema RDA tablicama za mineralne materije u SAD najbolje zadovoljenje RDA vrijednosti pri konzumiranju svježe šumske borovnice je za mangan za sve kategorije stanovništva, čak 159,4% kod žena, a dobro je još i za bakar i hrom.

## ZAKLJUČCI

Sadržaj suve materije i šećera kod svježe šumske borovnice sa banjalučke regije je nešto veći u odnosu na literaturne podatke, a sadržaj ukupnih kiselina i pepela je u skladu sa literaturnim podacima. Što se tiče pojedinih elemenata, sadržaj magnezijuma, gvožđa i mangana kod svježe šumske borovnice je u skladu sa literaturnim podacima. Sadržaj kalijuma je na gornjoj granici intervala koji je dat u literaturi. Sadržaj kalcijuma je znatno manji od literaturnih, a cinka skoro duplo veći od literaturnih. Sadržaj natrijuma je čak četiri puta veći od literaturnih. Svježa šumska borovnica predstavlja dobar izvor u ishrani za mangan, bakar i hrom. Za ostale elemente nije dobar izvor u ishrani.

## LITERATURA

- [1] Jašić M., Tehnologija voća i povrća, Tehnološki fakultet Tuzla, Tuzla (2007), str. 212.
- [2] Šarić B., Iskorišćenje tropa borovnice i maline u formulaciji bezglutenskog keksa sa dodatkom vrednošću, doktorska disertacija, tehnološki fakultet Novi Sad, (2016) str.31.
- [3] Vasilišin L., Zadovoljenje RDA vrijednosti za mineralne materije voća u ishrani, doktorska disertacija, Tehnološki fakultet Banja Luka, (2014), str.2.
- [4] Soares M.J., Chang She Ping-Deflos W., Ghanbari M.H., Eur. J. of Clin. Nutr. 65 (2011) 994-1004.
- [5] Weaver C.M., Heaney R.P., Shils M., Olson J.A., Shike M., Ross A.C., Calcium In, Modern Nutrition in Health and Disease, 9th ed., Lippincott Williams & Willins, Baltimore, (1999), p. 141-155.
- [6] Službeni Glasnik BiH 78/12, Pravilnik o označavanju hranjivih vrijednosti hrane, (2012).
- [7] FNB, Dietary Reference Intakes for Calcium, Phosphorous, Magnesium, Vitamin D and Fluoride, Institute of Medicine, National Academies, Washington, D.C. (1997)
- [8] FNB, Dietary Reference Intakes for Water, Potassium, Sodium, Chloride and Sulfate, Institute of Medicine, National Academies, Washington, D.C., (2005).
- [9] Mandić M.L., Kenjarić D, Perl Pirički A., Int. J. of Food and Nutr., 60 (S5) (2007) 77-87.
- [10] Sheng H-W., Stipanuk M., Biochemical and Physiological Aspekt of Human Nutrition, W.B. Saunders Company, Philadelphia, (2000) p223-247.
- [11] Shils M.E., O'Dell B.L., Sunde R.A., Magnesium. In, Handbook in nutritionally essential minerals, Marcel Dekker Inc., New York (1997) p. 117-152.
- [12] Grujić R., Nauka o ishrani čovjeka, Tehnološki fakultet, Banja Luka, (2000).
- [13] Yip R., Dallman P.R., Ziegler E.E., Filer L.J., Iron. In, Present Knowledge in Nutrition, 7th.ed., ILSI Press, Washington, D.C. 1996 p. 277-292.
- [14] FNB, Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodin, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium and Zinc, Institute of Medicine, National Academies, Washington, D.C. (2001).
- [15] McCall K.A., Huang C., Fierke C.A., Funktion and mechanism of zink metalloenzymes, J. Nutr., 130(5S Suppl.) (2000) 1437-1446
- [16] Lehninger A., Principles of biochemistry, Worth Publishers, Inc., (1985) p. 294-298.

- [17] Mertz W., Chromium in human nutrition, A review. J. Nutr., 123 (1993) 626-633
- [18] Grujić R., Marjanović N., Popov-Raljić J., Kvalitet i analiza namirnica, Tehnološki fakultet Banja Luka, Banja Luka, (2007) str. 11.
- [19] AOAC, Official methods of Analysis AOAC International 17<sup>th</sup> edition, Gaithersburg, Maryland USA. 2000
- [20] Trajković J., Baras J., Mirić M., Šiler S., Analize životnih namirnica, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd (1983) str. 37
- [21] Oblak M., Petronijević M., Krgović LJ., Milutinović M., Problemi gajenja i sortiment borovnice za Jugoslaviju. Jugoslovensko voćarstvo, 67-68 (1-2), (1984) 51-58.
- [22] Nile, S.H., Park, S.W., Edible berries: Bioactive components and their effect on human health. Nutrition, 30(2), (2014), 134-144.
- [23] Službeni Glasnik BiH 37/09, Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani, (2009).

## SATISFACTION OF RDA VALUES FOR MINERALS BY CONSUMING FRESH BLUEBERRIES (*VACCINIUM MYRTILLUS* L.)

Ladislav Vasilišin<sup>1\*</sup>, Nataša Lakić-Karalić<sup>1</sup>, Goran Vučić<sup>1</sup>, Zoran Kukrić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Vojvode Stepe Stepanovića 73

Fresh fruit is a good source of dietary vitamins, minerals, glucose, fructose, and organic acids. In this paper, the chemical composition of fresh blueberries (*Vaccinium myrtillus* L.) is presented, with special emphasis on the mineral content ie. different elements and their entry into the body through the consumption of fresh blueberries. Also it was found that the content of toxic elements (lead and cadmium) in fresh blueberries was below legal limits for berries and berry fruit. Chemical composition of fresh blueberries was determined by AOAC methods. The content of individual mineral elements was determined, after wet digestion of samples, by flame furnace atomic absorption spectrometry. Based on the content of individual mineral elements, it was made calculation of the satisfaction of the RDA values for minerals in the consumption of 150 grams of fresh blueberries. The calculation is performed according to the RDA values for the mineral in mineral tables in Bosnia and Herzegovina and to the RDA tables for minerals and into different categories of the population in the United States. Fresh blueberries, according to the RDA tables for minerals in Bosnia and Herzegovina was a significant source of manganese (143,5%), copper (35%) and chromium (22%) in the diet.

Key words: blueberries, minerals, RDA values

## **QUALITY CONTROL AND FOOD SAFETY**

## ANTIFUNGALNA AKTIVNOST KOMERCIJALNIH FUNGICIDA U KOMBINACIJI SA METANOLNIM EKSTRAKTOM RIZOMA BILJKE *Reynoutria japonica*

Naučni rad

Ljiljana Topalić-Trivunović<sup>1\*</sup>, Aleksandar Savić<sup>1</sup>, Branka Rodić-Grabovac<sup>1</sup>, Ranka Trivunović<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tehnološki fakultet, Univerziteta u Banjoj Luci

<sup>2</sup>KRAJINA KLAS doo, Banja Luka topalicljiljana@gmail.com

Upotreba komercijalnih fungicida povezana je sa problemima rezistencije, zagađivanja prirode i opasnostima po ljudsko zdravlje. Iz tog razloga sve više se istražuje mogućnost zamjene ovih fungicida sa biljnim preparatima. U radu je istraživana antifungalna aktivnost ekstrakta rizoma biljke *Reynoutria japonica* u kombinaciji sa komercijalnim fungicidima (azoksistrobinom i difenkonazolom) na plijesan *Penicillium expansum*. U eksperimentima je korištena metoda dvostrukih razrjeđivanja u agaru. Ekstrakt koncentracije od 16 do 0,0625 mg/mL je kombinovan sa azoksistrobinom koncentracije od 0,156 do 1,25 µL/mL i difenkonazolom koncentracije od 0,0047 do 0,0375 µL/mL. Rezultati su pokazali aditivni i antagonistički efekat kombinacije difenokonazola i ekstrakta. Aditivni efekat je rastao sa porastom koncentracije difenokonazola i padom koncentracije ekstrakta. Kombinacija azoksistrobina i ekstrakta je pokazala samo aditivni učinak koji je bio izraženiji za niže koncentracije azoksistrobina i ekstrakt koncentracije 4 i 2 mg/mL.

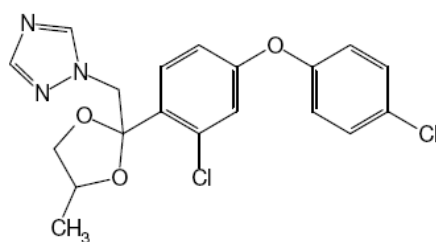
Ključne riječi: antifungalna aktivnost, biljni ekstrakt, fungicide

### UVOD

Upotreba fungicida (kao i drugih pesticida) u poljoprivrednoj proizvodnji i zaštiti namirnica biljnog porijekla, tokom skladištenja i distribucije, povezana je sa problemima zagađivanja okoline i praćena različitim tipovima otrovnosti za ljude i druge organizme. Zbog prirodne sposobnosti gljiva da stiču rezistenciju na štetne agense iz okoline, mnogi pesticidi su postali slabo efikasni. Potreba za proizvodnjom velikih količina kvalitetnog i zdravstveno ispravnog voća, povrća i žitarica, nameće i potrebu traganja za novim efikasnim materijama koje imaju inhibirajući uticaj na rast i razvoj plijesni. Zbog toga se zadnjih decenija intenzivno istražuje antifungalni uticaj različiti biljnih ekstrakata [1]. Ta su istraživanja pokazala da neki biljni ekstrakti mogu značajno da smanje kontaminaciju hrane mikotoksigenim plijesnima, a time i mikotoksinima [2]. Posljednjih godina se, takođe, intenzivno istražuje sinergizam različitih vrsta biljnih ekstrakata i fungicida. Kombinacija biljnih ekstrakata i fungicida se može ispoljiti kroz sinergistički učinak, tako da fungicidi u prisustvu ovih ekstrakata pokazuju djelovanje pri znatno nižim koncentracijama. U tom slučaju se može izvjesna količina fungicida zamijeniti jeftinim biljnim ekstraktima, čime se značajno smanjuje količina upotrebljenih fungicida [3-5]. U tom smislu posebno su interesantni fungicidi širokog spektra na koje je već dokazana rezistencija, kao što su difenokonazol i azoksistrobin.

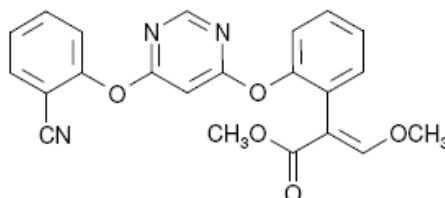
Difenokonazol je fungicid iz grupe triazola (Slika 1). To je sistemski fungicid koji se koristi za suzbijanje gljivičnih bolesti jabuke i drugih vrsta voća i povrća. Mehanizam djelovanja ovog fungicida ispoljava se preko inhibicije sinteze ergosterola [6]. Mnoge vrste plijesni su pokazale rezistenciju na ovaj fungicid [7] koji se nalazi u trećoj grupi otrova sa oznakom Xn (štetno) i N (opasno po okolinu) [8]. Prema nekim istraživanjima difenokonazol je visoko otrovan, teško razgradiv i kancerogen [9-11].





Slika 1. Difenokonazol  
Figure 1. Difenoconazole

Azoksistrobin (Slika 2) je fungicid širokog spektra koji utiče na metabolizam disanja gljiva kroz remećenje elektron transportnog lanca a time i sinteze ATP-a [12,13]. Ovaj fungicid relativno brzo podliježe fotodestrukciji i mikrobiološkoj razgradnji [13]. Pokazalo se, takođe, da, iako azoksistrobin nije otrovan za sisare, ispoljava izuzetnu toksičnost na neke akvatične organizme, uključujući i ribe [13]. Jedan od problema koji se vezuje za višegodišnju i uzastopnu primjenu ovog fungicida je i pojava rezistentnosti kod mnogih vrsta gljiva [14-16].



Slika 2. Azoksistrobin  
Figure 2. Azoxystrobin

*Reynoutria japonica* Houtt. je srodna velikoj reynoutriji (*Reynoutria sachalinensis*) čiji je ekstrakt ušao u upotrebu kao efikasan fungicid na koga rezistencija nije poznata [17]. Ekstrakt rizoma *R. japonica* je pokazao značajan inhibitorni efekat na različite vrste mikroorganizama [18-20]. Biološki aktivne materije sadržane u ekstraktima ispoljavaju antifungalno djelovanje koje je visoko zavisno od koncentracije [21]. Ova zavisnost je primjećena u odnosu na rast micelijuma plijesni kao i na klijanje spora.

Cilj ovog istraživanja je testiranje *in vitro* kombinacije različitih koncentracija metanolnog ekstrakta rizoma *R. japonica* i pomenuta dva fungicida protiv plave plijesni *Penicillium expansum* (Link) Thom. Ova plijesan uzrokuje značajne štete na uskladištenom voću, izazivajući trulenje i propadanje plodova, a poznata je po proizvodnji toksičnog i kancerogenog mikotoksina, patulina [22].

## MATERIJAL I METODE RADA

### Priprema ekstrakta

Rizom biljke *R. japonica* sakupljan je u Banjalučkom polju u jesen 2014. godine nakon izumiranja nadzemne mase biljke. Rizom je pažljivo opran pod mlazom hladne vode, usitnjen na komade veličine nekoliko cm i osušen u hladu na prozračnom mjestu. Osušeni rizom (80g) samljeven je u prah i ekstrahovan sa 600 mL metanola grijanjem uz refluks 3 sata na vodenom kupatilu. Nakon

toga metanolni ekstrakt je profiltriran kroz Whatman filter papir br. 1 i uparen do suva u rotacionom vakuum uparivaču na 40°C. Ovako dobijeni ekstrakt označen je i čuvan je u frižideru do mikrobiološkog testiranja.

### Priprema plijesni za testiranje

*P. expansum* je izolovan sa površine jabuka sorte Idared i determinisan u Laboratoriji za mikrobiologiju Tehnološkog fakulteta na osnovu izgleda oboljenja, morfologije kolonija, konidiofora i konidija [23,24]. Čista kultura *P. expansum* je nasijavana na Sabouraud desktozni agar (SDA, Liofilchem, Italija) tako što su na površinu agara ezom nanošene spore i zatim nasijana podloga ostavljena na inkubaciju 40 sati na temperaturi od 25 °C. Na taj način su dobijene kolonije bijelog micelijuma koji ne odvaja spore i koje se mogu sjeći sterilnim borerom.

### Antifungalna testiranja

Ekstrakt je rastvaran u metanolu i dodavan podlozi (SDA) u seriji dvostrukih razrjeđenja. Finalne koncentracije ekstrakta su bile u seriji od 0,0625 do 16 mg/mL. Sve koncentracije ekstrakta su testirane u kombinaciji sa 4 koncentracije fungicida (Tabela 1): difenokonazola (DIFCOR 250 EC, Globachem NV, Belgija; aktivna materija 250g/L) i azoksistrobina (Quadris, Syngenta Crop Protection, Švicarska, aktivna materija 250g/L). Nasijavane su po dvije petrijevke u dva nezavisna ponavljanja. Sve serije su praćene sa kontrolnim petrijevkama koje su u podlozi sadržavale samo ekstrakt ( $K_{Ex}$ ), samo fungicid ( $K_{Dif}$ ;  $K_{Azo}$ ), samo metanol ( $K_1$ ) u odgovarajućim koncentracijama i petrijevke u kojima je bila samo podloga (K). Petrijevke sa podlogom koja je sadržavala ekstrakt i metanol pripremane su 24 sata ranije i ostavljane u sterilnim uslovima na temperaturu od 44 °C radi isparavanja rastvarača. Na slici 6 su prikazani rezultati jednog eskperimenta sa po jednom petrijevkom za svaki tretman i jednom petrijevkom sa ekstraktom koncentracije (2 mg/mL).

Tabela 1. Koncentracije fungicida u agarnoj podlozi

Table 1. Fungicide concentration in agar medium

Difenokonazol (Dif)	Koncentracija μL/mL	Azoksistrobin (Azo)	Koncentracija μL/mL
Difenoconazole (Dif)	Concentration μL/mL	Azoxystrobin (Azo)	Concentration μL/mL
Dif 1	0,0046875	Azo 1	0,15625
Dif 2	0,009375	Azo 2	0,3125
Dif 3	0,01875	Azo 3	0,625
Dif 4	0,0375	Azo 4	1,25

Na sredinu svake petrijevke sa podlogom i inhibirajućom supstancom nasijavan je micelijum prečnika 6 mm, koji je isjecan sterilnim borerom i stavljan na površinu podloge u izvnutom položaju. Petrijevke su u uspravnom položaju ostavljene na inkubaciju 7 dana na temperaturi od 25 °C u mraku. Nakon inkubacije mjereno je prečnik izraslih kolonija i izračunavana srednja vrijednost od 8 mjerenja. Inhibicija rasta micelijuma (F) je određivana u odnosu na rast micelijuma na sterilnoj podlozi i izračunavana prema formuli:

$$F_{\%} = (Dc - Dt) \times 100 / Dc$$

gdje je: Dc – dijametar kolonije na petrijevcu sa sterilnom podlogom (K); Dt – dijametar kolonije sa određenim tretmanom (ekstrakt, fungicid, ekstrakt + fungicid, rastvarač)

Očekivana inhibicija ( $C_{exp}$ ) antifungalnog djelovanja kombinacije ekstrakta i fungicida je izračunavana prema formuli [25,26]:

$$\%C_{exp} = A + B - \left(\frac{AB}{100}\right)$$

gdje je: A – inhibicija ekstrakta ( $K_{ex}$ ) odgovarajuće koncentracije,

B – inhibicija fungicida ( $K_{Dif}$  ili  $K_{Azo}$ ) odgovarajuće koncentracije

Sinergistički (SR) učinak kombinacije ekstrakta i fungicida je izračunavan na osnovu:

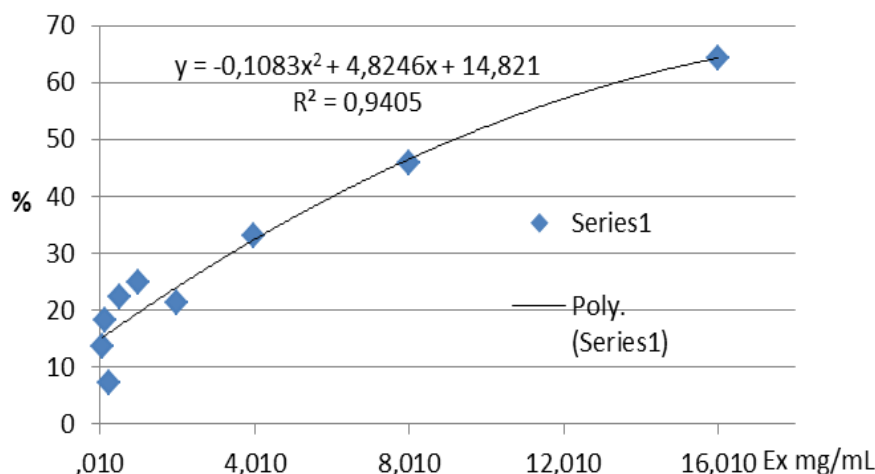
$$SR = \frac{C_{ob}}{C_{exp}}$$

gdje je  $C_{ob}$  - inhibicija određene kombinacije ekstrakta i fungicida određena eksperimentom

Ukoliko je  $SR > 1,5$  smatra se da je kombinacija ekstrakta i fungicida sinergistička, SR od 0,5-1,5 govori o aditivnom efektu, a ako je  $SR < 0,5$  riječ je o antagonističkom efektu [27].

## REZULTATI RADA I DISKUSIJA

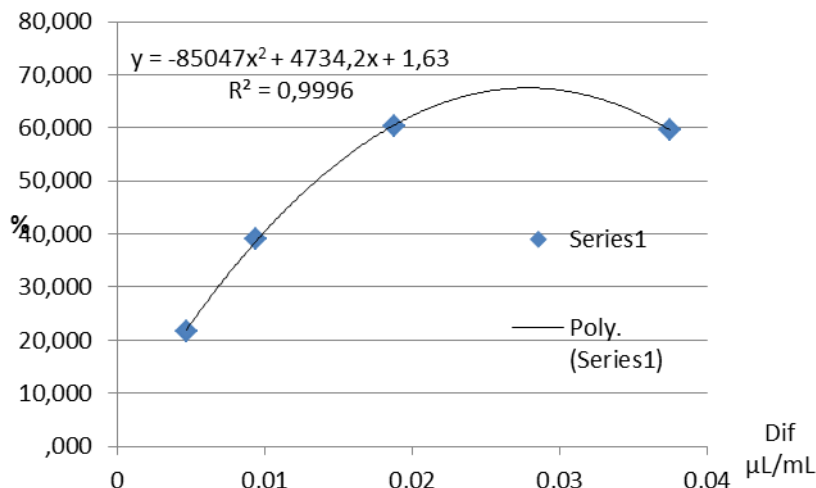
Ekstrakt rizoma *R. japonica* pokazuje inhibitorno djelovanje na rast micelijuma *P. expansum* koje je zavisno od koncentracije, pri čemu je samo koncentracija od 16 mg/mL pokazivala inhibiciju veću od 50% (Slika 3). U farmakološkim efektima ekstrakta rizoma *R. japonica*, antifungalno djelovanje nije posebno naglašeno [28]. Ipak, ovaj ekstrakt sadrži biološki aktivne materije kao što su emodin i resveratrol [28], koje ispoljavaju inhibitorno djelovanje protiv različitih vrsta gljiva [29,30].



Slika 3. Inhibitorni uticaj ekstrakta rizoma *R. japonica* na rast micelijuma *P. expansum*  
Figure 3. Inhibitory effect of *R. japonica* rhizome extract on mycelial growth of *P. expansum*

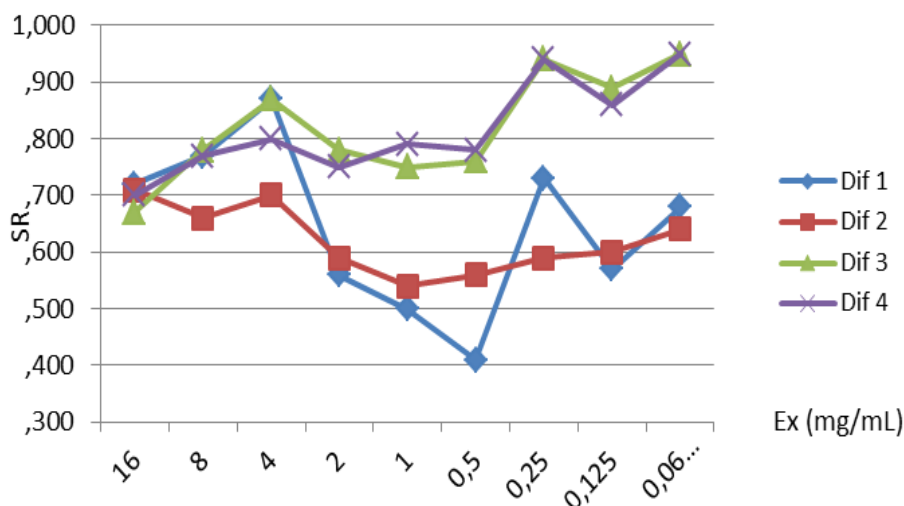
Antifungalni uticaj ekstrakata drugih vrsta porodice Polygonaceae poznat je već duže vrijeme [31,32], a istražuju se i dalje [33], ali je malo istraživanja o uticaju na *Penicillium* vrste. Ekstrakt listova *Polygonum amplexicaule* je imao snažno inhibitorno djelovanje na rast *P. expansum* u testovima sa inokulacijom plodova jabuka [34]. Ekstrakti drugih biljaka inhibiraju klijanje spora ili rast micelijuma *Penicillium* vrsta u vrlo različitim koncentracijama [35]. Vjerovatno je da bi koncentracije ekstrakta *R. japonica* više od 16 mg/mL imale izraženije inhibitorno djelovanje. Metanol nije ispoljio antifungalni efekata ni u jednoj koncentraciji (podaci nisu prikazani)

*P. expansum* je pokazao izuzetnu osjetljivost prema difenokonazolu (Slika 4). Čak dvije koncentracije ovog fungicida su pokazale preko 50% inhibicije rasta micelijuma *P. expansum*. Najviša koncentracija korištena u eksperimentu (Dif4) je četiri puta niža od one koja se obično koristi u tretiranju jabuka radi zaštite od različitih gljivičnih oboljenja. Najniža koncentracija (Dif1) je pokazala prosječnu inhibiciju preko 20%.



Slika 4. Inhibitorni uticaj difenokonazola na rast micelijuma *P. expansum*  
 Figure 4. Inhibitory effect of difenoconazole on mycelial growth of *P. expansum*

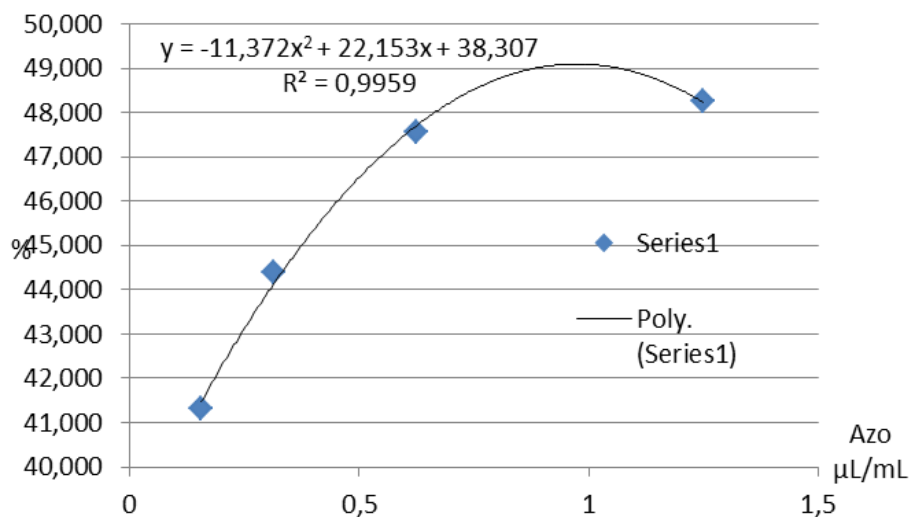
Kombinacija ekstrakta i difenokonazola je pokazala aditivni i antagonistički učinak na rast micelijuma *P. expansum* (Slika 5). Najniža SR vrijednost je 0,41 (antagonistički efekat) za kombinaciju ekstrakta koncentracije 0,5 mg/mL i Dif1. Sedam kombinacija je imalo vrijednost SR između 0,5 i 0,6, što je blagi aditivni efekat koji se ispoljavao za Dif1 i Dif2 sa ekstraktom koncentracija od 0,0625 mg/mL do 2 mg/mL. Aditivni efekat je rastao sa porastom koncentracije difenokonazola i padom koncentracije ekstrakta. Najviša SR vrijednost (0,95) je bila za kombinaciju najniže koncentracije ekstrakta i Dif3 i Dif4.



Slika 5. Sinergistička vrijednost (SR) za kombinaciju različitih koncentracija ekstrakta rizoma *R. japonica* (Ex) i difenokonazola (Dif)

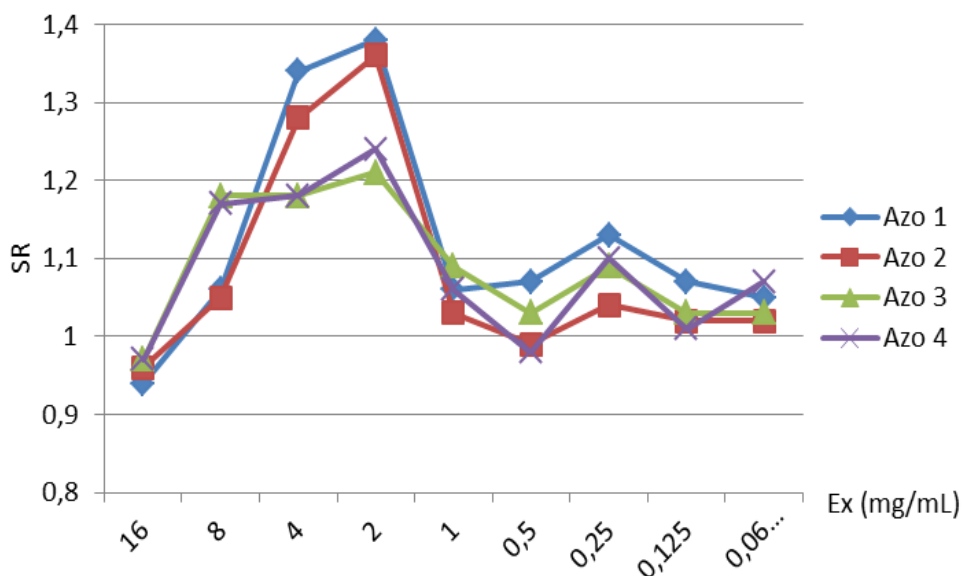
Figure 5. Synergetic value (SV) for combination of different concentrations of *R. japonica* (Ex) rhizome extract and difenoconazole (Dif)

Azoksistrobin se primarno koristi za suzbijanje plemenjače (*Phytophthora infestans*) i protiv crne pjegavosti (*Alternaria solani*), zbog čega je možda manje efikasan prema *P.expansum* (Slika 6). Nijedna korištena koncentracija nije inhibirala rast micelijuma *P.expansum* više od 50%. Najviša koncentracija je bila tri puta manja od one koja se obično koristi u tretiranju vinove loze i povrća. Najniža koncentracija je ipak inhibirala rast micelijuma preko 40%.



Slika 6. Inhibitorni uticaj azoksistrobina na rast micelijuma *P. expansum*  
 Figure 6. Inhibitory effect of azoxystrobin on mycelial growth of *P. expansum*

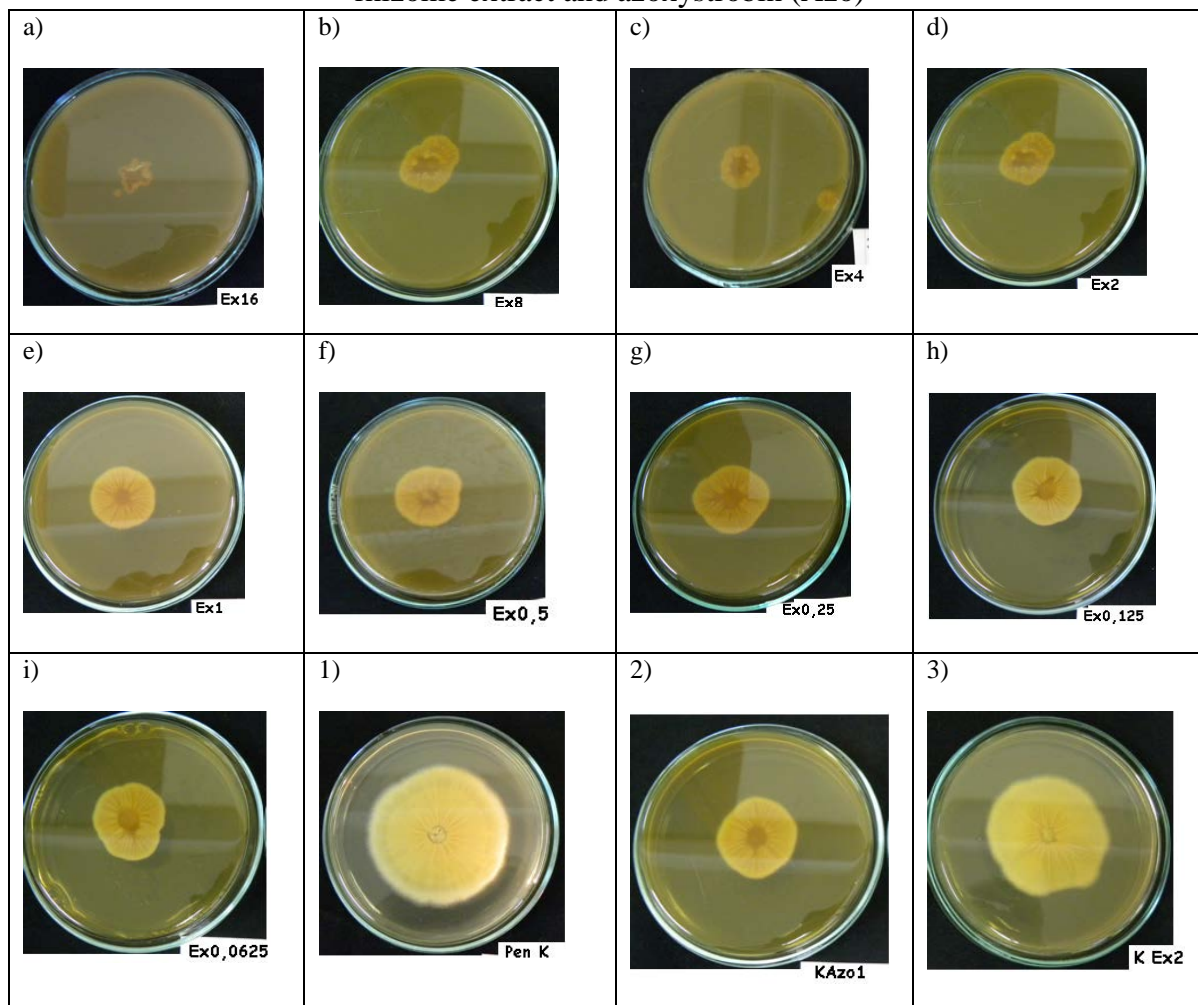
Kombinacija ekstrakta i azoksistrobina je imala izraziti aditivni učinak (Slika 7 i Slika 8). Sve koncentracije azoksistrobina i ekstrakta 16 mg/mL, te dvije kombinacije (Ex 0,5 mg/mL x Azo2 i Ex 0,5 mg/mL x Azo4) su imale SR vrijednost manju od 1. Ostale kombinacije su imale SR vrijednost iznad 1, a tri kombinacije iznad 1,3. Najizraženiji aditivni efekat su imale niže koncentracije azoksistrobina (Azo1 i Azo2) u kombinaciji sa ekstraktom 4 i 2 mg/mL.



Slika 7. Sinergistička vrijednost (SR) za kombinaciju različitih koncentracija ekstrakta rizoma *R. japonica* (Ex) i azoksistrobina (Azo)

Figure 7. Synergetic value (SV) for combination of different concentrations of *R. japonica* (Ex)

## rhizome extract and azoxystrobin (Azo)



Slika 8. Antifungalni uticaj kombinacije ekstrakta (a - i : koncentracije Ex mg/mL) i azoksistrobina (Azo1); 1 i 2 - kontrolne petrijevke (K i KAz01); 3 – Kontrola ekstrakt (KEx) koncentracije 2 mg/mL.

Figure 8. Antifungal activity for extract combination (a-i: conc. Ex mg/mL) and azoxystrobin (Azo1); 1 and 2 - control Petri plates (K and KAz01); 3 - control extract (KEx) concentration 2 mg/mL.

Istraživanja sinergističkog djelovanja fungicida (kresoxim-methy) i biljnih ekstrakata u suzbijanju *Botrytis cinerea*, takođe, potvrđuju da se aditivni i sinergistički fungicidni efekti ispoljavaju između ekstrakata i fungicida nižih koncentracija koji nisu pojedinačno pokazali značajnije antifungalno djelovanje [36]. Antagonistički efekat se ispoljio kod ekstrakata viših koncentracija sa nižom koncentracijom fungicida. Autori ovaj fenomen objašnjavaju složenošću biljnih ekstrakata i interakcijom njihovih komponenti sa fungicidom. Ekstrakt rizoma *R. japonica* takođe sadrži veliki broj različitih biološki aktivnih jedinjenja [28,37] među kojima je moguća različita interakcija, koja zavisi od koncentracije ekstrakta. Naime, pokazalo se da niže koncentracije biljnih ekstrakata mogu da ispoljavaju jači antifungalni efekat, što se takođe objašnjava sinergističkim uticajem komponenti u ekstraktu [38]. Moguće je da međusobne interakcije komponenti u cijelom ekstraktu usložnjavaju i interakcije između ekstrakta i fungicida, što se ispoljava kroz različite efekte na rast micelijuma *P. expansum*.

## ZAKLJUČCI

Kombinacija ekstrakta rizoma *Reynoutria japonica* Houtt. različitih koncentracija sa dva komercijalna fungicida (Difenokonazol i Azoksistrobin) je pokazala uglavnom aditivni antifungalni efekat na rast micelijuma *Penicillium expansum*. Aditivni efekat nije proporcionalan koncentraciji testiranih komponenti i najviši (SR = 1,38) je zabilježen za kombinaciju azoksistrobina koncentracije 0,15625 µL/mL i ekstrakta koncentracije 2 mg/mL. Antagonistički efekat je zabilježen samo u kombinaciji difenokonazola koncentracije 0,0046875 µL/mL i ekstrakta koncentracije 0,5 mg/mL. Složenost hemijskog sastava ekstrakata rizoma *R. japonica* ukazuje na veliki broj mogućih interakcija između njegovih komponenti kao i testiranih fungicida, koje se ispoljavaju kroz različit uticaj na rast micelijuma *P. expansum*.

## ZAHVALNOST

Istraživanja su podržana od strane Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske kroz projekat: **“Sinergizam antifungalnog djelovanja fungicida i ekstrakta rizoma i listova biljke *Reynoutria japonica* Houtt.**” (19/6-020/961-15/14).

## LITERATURA

- [1] Soković, D. M., M. J. Glamočlija, D. A. Ćirić: Natural Products from Plants and Fungi as Fungicides. In: Fungicides - Showcases of integrated plant disease management form around the world. INTECH, (2013), 185-232.
- [2] Reddy, K.R.N., S. B. Nurdijati, B. Salleh: An overview of plant-derived products for control of mycotoxigenic fungi and mycotoxins. Asian J Plant Sci, **9** (2010), 1-8.
- [3] Adandonon, A., T.A. S. Aveling, N. Labuschagne, M. Tamo: Biocontrol agents in combination with Moringa oleifera extract for integrated control of Sclerotium-caused cowpea damping-off and stem rot. Eur J Plant Pathol, **115**(4) (2006), 409-418.
- [4] Deepa, N., S. Chandra Nayaka, K. Girish, P. M. Raghavendra: Synergistic effect of Prosopis juliflora extract and chemical fungicides against seed borne toxigenic fungi. IJALS, **6**(4) (2013), 312-317.
- [5] Rahman, H., R. L. Shovan, G. L. Hjeldjord, B. B. Aam, G. H. V. Eijsink, M. Sørli, A. Tronsmo: Inhibition of Fungal Plant Pathogens by Synergistic Action of Chito-Oligosaccharides and Commercially Available Fungicides. PLOS ONE, **9**(4) (2014), 1-10.
- [6] Buchenauer, H: Mechanism of action of triazol fungicides and related compounds. Eds. Lyr, H. Longman Scientific and Technical, Copublished in the United States with John Wiley and Sons, Inc., New York, pp. (1987) pp. 205-232.
- [7] Rekanović, E., M. Mihajlović, I. Potočnik: In vitro Sensitivity of Fusarium graminearum (Schwabe) to Difenconazole, Prothioconazole and Thiophanate-Methyl. Pestic Phytomed, **25**(4), (2010), 325–333.
- [8] [www.herbos.hr](http://www.herbos.hr).
- [9] Li, Y., X. Ma, G. Lu: Systematic investigation of the toxic mechanism of difenolcazole on protein b spectroscopic and molecuar modeing. Pestic Biochem Phys, **105**(3) (2013), 155-160.



- [10] ECERI: Toxicological expert's report regarding five plant protection products applied by air in Martinique and Guadeloupe (French West Indies). Final report of the ECERI's Scientific Committee following AMSES-Martinique's request of the case.Brussels, (2013), 1-28.
- [11] Durjava, K. M., B. Kolar, L. Arnus, E. Papa, S. Kovarich, U. Sahlin, W. Peijnenburg: Experimental Assessment of the Environmental Fate and Effects of Triazoles and Benzotriazole. ATLA, 41 (2013), 65-75.
- [12] Bertelsen, R. J., E. de Neergaard, V. Smedegaard-Petersen: Fungicidal effects of azoxystrobin and epoxiconazole on phyllosphere fungi, senescence and yield of winter wheat. Plant Pathology, 50 (2001), 190-205.
- [13] Elskus, A.A: Toxicity, sublethal effects, and potential modes of action of select fungicides on freshwater fish and invertebrates: U.S. Geological Survey Open-File Report, 2012–1213 (2012).
- [14] Ma, Z., D. Felts, J. Th. Michailides: Resistance to azoxystrobin in *Alternaria* isolates from pistachio in California. Pestic Biochem Phys, 77(2), (2003), 66-74.
- [15] Ma, B: Azoxystrobin sensitivity and resistance management strategies of *Magnaporthe grisea* causing gray leaf spot on perennial ryegrass (*Lolium perenne*) Turf. Thesis. (2006), The Graduate School, College of Agricultural Sciences, Pennsylvania State University.
- [16] Hermanto, C., S. O. Opina, P. M. Natural: Assessment of fungicide resistance of a population of *Mycosphaerella* spp. on senorita banana variety (Sucier group). Tree For Sci Biotech, 4(2) (2010), 85-90.
- [17] FRAC Code List: Fungicides sorted by mode of action (including FRAC Code numbering), (2013), p. 8.
- [18] Song, J. H., S.K. Kim, K. W. Chang, S. K. Han, H. K. Yi, J. G. Jeon: In vitro inhibitory effects of *Polygonum cuspidatum* on bacterial viability and virulence factors of *Streptococcus mutans* and *Streptococcus sobrinus*. Arch Oral Biol, 51(12) (2006), 1131-1140.
- [19] Shan, B., Cai, Y.Z., Brooks, J. D., Corke, H: Antibacterial properties of *Polygonum cuspidatum* roots and their major bioactive constituents. Food chemistry, **109**(3) (2008), 530-537.
- [20] Pavičić, S. S., Z.Z. Kukruć, LJ. N. Topalić-Trivunović, A. N. Davidović, M. M. Žabić: Antioksidativna i antimikrobna aktivnost ekstrakta *Reynoutria japonica*. Hem Ind, **63**(5), (2009), 427-432.
- [21] Lattanzio, V., M. T. V. Lattanzio, A. Cardinali: Role of phenolics in the resistance mechanisms of plants against fungal pathogens and insects. Phytochemistry: Advances in Research, (2006), 23-67.
- [22] Puel, O., P. Galtier, P. Oswald: Biosynthesis and toxicological effects of patulin. Toxins, **2** (2010), 613-631.
- [23] Gomez Cardoso, P., M. Vieira de Queiroz, O. Liparini Pereira, E. Fernandes de Araujo: Morphological and molecular differentiation of the pectinase producing fungi *Penicillium expansum* and *Penicillium griseoroseum*. Braz J Microbiol, **38** (2007), 71-77.
- [24] Vico, I., N. Duduk, M. Vasić, M. Nikolić: Identification of *Penicillium expansum* causing postharvest blue mold decay of apple fruit. Petic Phtomed, **29**(4) (2014), 257-266.
- [25] Abbot, W. S. A: A method of computig effectiveness of an insecticidae. J Am Mosq Control Assoc, **3** (1987), 302-303.
- [26] Gisi, U. Synergistic interaction of fungicides in mixtures. Phytopathology, **86**(11) (1996), 1273-1279.
- [27] Gisi, U., H. Binder, E. Rimach: Synergistic interactions of fungicides with different modes of



action. Trans Br Mycol Soc, **84** (1985), 299-306.

[28] Zhang, H., Ch. Li, S-T. Kwok, Q.-W. Zhang, Sh.-W. Chan: A review of the Pharmacological effect of the dried root of *Polygonum cuspidatum* (Hu Zhang) and its constituents. Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine, (2013), Article ID 208349 .

[29] Izhaki, I. Emodin - a secondary metabolite with multiple ecological functions in higher plants. New Phytol, **155**, (2002), 205-217.

[30] Paulo L., M. Oleastro, E. Gallardo, J. A. Queiroz, F. Domingues: Antimicrobial properties of resveratrol: a review. Mendez-Vilas, A. (eds). Science against microbial pathogens: communicating current research and technological advances. Formatex Research Center, Spain, (2011), 1225–1235.

[31] Daayf, F., A., R. R. Schmitt, R. Belanger: The effects of plant extracts of *Reynotria sacchalinensis* on powdery mildew development and leaf physiology of long English cucumber. Plant Dis, **79** (1995), 577-580.

[32] Ghazal, S. A., M. Abuzarqa, A. M. Mahasneh: Antimicrobial activity of *Polygonum equisetiforme* extracts and flavonoids. Phytoth Res, **6**(5) (1992), 265-269.

[33] Yang, Y.-X., A. M.-M. An, Y.-S. Jin, H.-S. Chen: Chemical constituents the rhizome *Polygonum paleaceum* and their antifungal activity. Journal of Asian Products Research, (2016), <http://www.tandfonline.com/loi/ganp20>.

[34] Sattar, A., A. Riaz, S. Ahmed, I. Hassan: Efficacy of selected plant extracts for inhibition of *Penicillium expansum* growth on apple fruits. Pak J Phytopathol, **26**(10) (2014), 63-66.

[35] Parveen, S., A. H. W., M. Y. Bhat, J. A. Koka: Biological control of postharvest fungal rots of rosaceous fruits using microbial antagonists and plant extracts. Czech Mycology, **68**(1) (2016), 41-66.

[36] Fielding, C. B., C.-L. Knowles, A. F. Vries, J. A. Klaasen: Testing of eight medicinal plant extracts in combination with kresoxim-methyl for integrated control of *Botrytis cinerea* in apples. Agriculture, **5**(3) (2015), 400-411.

[37] Xiao, K., L. Xuan, Y. Xu, D. Bai, D. Zhono: Constituents from *Polygonum cuspidatum*. Chem Pharm Bull, **50**(5) (2002), 605-608.

[38] Dellavelle, P. D., A. Cabrera, D. Alem, P. Larranaga, F. Ferreria, M. D. Rizza: Antifungal activity of medicinal plant extracts against phytopathogenic fungus *Alternaria* spp. Chilean JAR, **71**(2) (2011), 231-239.

## ANTIFUNGAL ACTIVITY OF COMMERCIAL FUNGICIDE IN COMBINATION WITH METHANOLIC EXTRACT FROM *Reynoutria japonica* RHIZOME

Ljiljana Topalić-Trivunović<sup>1\*</sup>, Aleksandar Savić<sup>1</sup>, Branka Rodić-Grabovac<sup>1</sup>, Ranka Trivunović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka

<sup>2</sup>KRAJINA KLAS doo, Banja Luka, [topalicljiljana@gmail.com](mailto:topalicljiljana@gmail.com)

The use of commercial fungicides is associated with problems of resistance, pollution of nature and the risks to human health. For this reason, the possibility of replacing these fungicides with herbal preparations is increasingly exploring. This paper examines the antifungal activity of *Reynoutria japonica* rhizome extract in combination with commercial fungicides (azoxystrobin and difenoconazole) against mold *Penicillium expansum*. The method used in experiments was double dilution in agar. Extract used in concentration range from 0,0625 to 16 mg / mL was combined with azoxystrobin in concentration range from 0,156 to 1,25 ul / ml and with difenoconazole in concentration range from 0,0047 to 0,0375 ml/ml. The results showed an additive and antagonistic effect of combination of difenoconazole and extract. An additive effect is increased with increasing concentrations of difenoconazole and lowering concentrations of the extract. The combination of azoxystrobin and extract showed only an additive effect that was more pronounced at lower azoxystrobin concentrations and 2-4 mg / mL. concentration of extract.

Keywords: antifungal activity, plant extract, fungicides

## ODREĐIVANJE SADRŽAJA AFLATOKSINA M1 U MLIJEKU ELISA METODOM

Naučni rad

Kristina Simić<sup>1\*</sup>, Biljana Lazić<sup>1</sup>, Goran Vučić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za javno zdravstvo Banja Luka, Jovana Dučića 1, Banja Luka

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73

Aflatoksini su toksični proizvodi plijesni *Aspergillus flavus*, *A. parasiticus*, a rijetko i *A. nomius*. Aflatoksin M1 je hidroksilirani metabolit aflatoksina B1 i može se naći u mlijeku stoke hranjene kontaminiranom hranom sa aflatoksinom B1. Glavni izvori aflatoksina B1 su brašno kikirikija, kukuruza i sjemenki pamuka, brašno. U periodu od februara 2013. god. do juna 2016. god. Laboratorija Instituta za javno zdravstvo Republike Srpske analizirala je ukupno 304 uzorka mlijeka na sadržaj aflatoksina M1. Uzorci su analizirani kompetitivnom enzimskom imunoanalizom za skrining i kvantitativnu analizu aflatoksina M1 u mlijeku i proizvodima od mlijeka (ELISA). Limit detekcije (LOD) metode za mlijeko (sirovo i termički obrađeno) iznosi 5 ppt. Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK) aflatoksina M1 u mlijeku i mliječnim proizvodima razlikuje se od države do države. Regulativom Evropske unije definisana je MDK za aflatoksin M1 u mlijeku i iznosi max 0,05 µg/L (Commission Regulation (EC) N. 466/2001). Trenutno važećim Pravilnikom o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani („Službeni glasnik BiH“, broj: 68/14) na nivou BiH propisana je MDK za sirovo mlijeko, termički obrađeno mlijeko i mlijeko za izradu proizvoda na bazi mlijeka od 0,05 µg/L, što je u skladu s preporukom Europske komisije. Od ukupno 304 analizirana uzorka mlijeka kod 11 uzoraka sadržaj AFL M1 je bio iznad MDK, što predstavlja 3,6% neispravnih.

Ključne riječi: aflatoksin M1, mlijeko, ELISA

### UVOD

Proizvodnja hrane, u današnje vrijeme, ima za cilj da obezbijedi velike količine hrane koja će zadovoljiti kriterijume za visokim nutritivnim kvalitetom uz uslov da je proizvedena hrana zdravstveno bezbjedna bez bioloških, fizičkih i hemijskih kontaminanata [1]. Mikotoksini se ubrajaju u jedne od najpoznatijih i najučestalijih hemijskih kontaminanata hrane [2]. Kao sekundarni proizvodi metabolizma plijesni mogu kontaminirati veliki broj različitih poljoprivrednih i prehrambenih proizvoda, kao i hrane za životinje [3]. Pretpostavlja se da je oko 25% ukupne svjetske proizvodnje žitarica kontaminirano bar jednim mikotoksinom. Učestala pojava mikotoksina, pored dokazanog višestrukog negativnog dejstva na zdravlje ljudi i životinja, uzrokuje i velike ekonomske gubitke [4]. Sve navedeno utiče na svakodnevni porast istraživanja u oblasti mikotoksikologije. Posljednjih godina, na globalnom nivou, sve više se povećava učestalost kontaminacije hrane mikotoksinima [5]. Sprovođenje sistematske kontrole pojave aflatoksina zasniva se na primjeni analitičkih metoda, koje treba da zadovolje kriterijume savremene analitičke prakse u pogledu osjetljivosti i tačnosti, a da ujedno ispune zahtjeve vezane za jednostavnost izvođenja, brzine i što pristupačnije cijene analize [6]. Mikotoksini su sekundarni proizvodi metabolizma plijesni, koje plijesni sintetišu u nizu reakcija kataliziranih enzimima od velikog broja biohemijski jednostavnih međuprodukata primarnog metabolizma. Od više stotina hiljada različitih vrsta plijesni, oko 200 do 250 su toksigene, odnosno imaju sposobnost da sintetišu mikotoksine [7]; [8]. Toksigene plijesni najčešće pripadaju rodovima *Aspergillus*, *Fusarium*, *Penicillium*, *Mucor*,

patulin.

Prema različitim autorima, do danas je otkriveno između 13 i 20 različitih aflatoksina, od kojih se aflatoksin B1 (AFB1), aflatoksin B2 (AFB2), aflatoksin G1 (AFG1), i aflatoksin G2 (AFG2) najčešće javljaju kao kontaminanti hrane i hrane za životinje. Aflatoksine B grupe najčešće sintetizira plijesan *A. flavus*, dok aflatoksine G grupe pored plijesni *A. flavus* sintetizira i *A. parasiticus* [15].

Slika 1. Strukturne formule aflatoksina AFM1 i AFM2 [2].



361

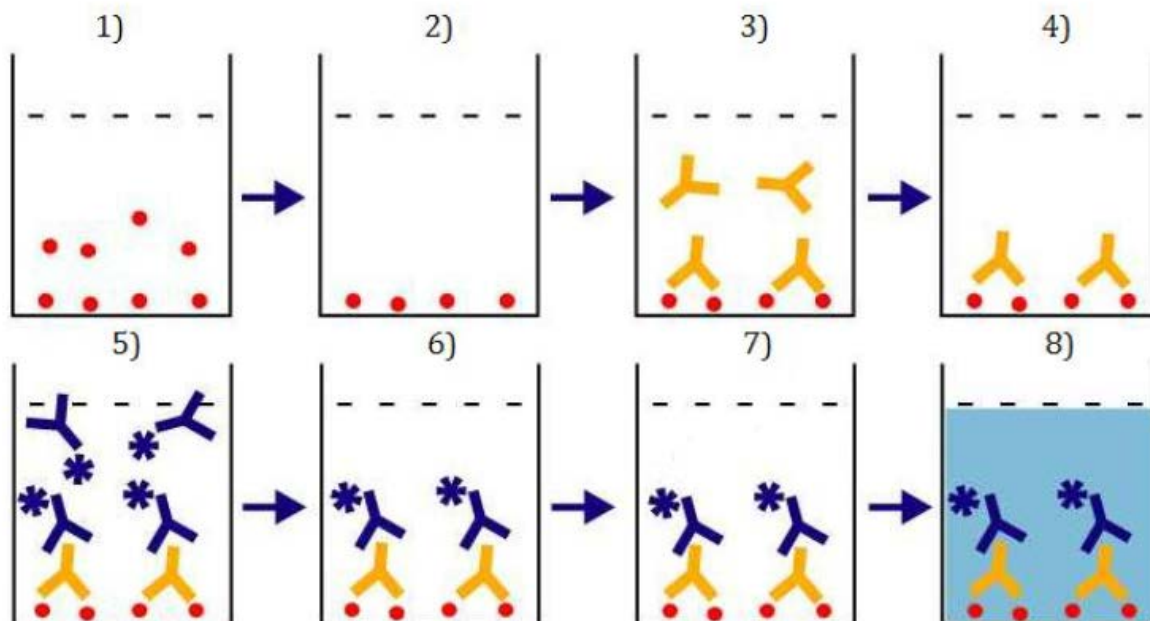
U savremenoj analitici aflatoksina (AFB1, AFG1, AFB2 i AFB2) najveću primjenu ima tečna hromatografija visokih performansi (eng. “high performance (pressure) liquid chromatography”, HPLC) sa fluorescentnim detektorom (eng. “fluorescence detector”, FLD) [20], a pored navedene tehnike u velikoj upotrebi su i imunoenzimatske metode (eng. “enzyme linked immunosorbent assay”, ELISA) [21], kao i kombinovana tehnika tečna hromatografije sa masenom spektrometrijom (eng. “liquid chromatography-mass spectrometry”, LC-MS/MS) . Ranije je veliku upotrebu u analitici aflatoksina imala i tankoslojna hromatografija (eng. “thin layer chromatography”, TLC), koja je zbog visokih vrijednosti limita kvantifikacije i loše ponovljivosti gotovo u potpunosti zanemarena [22]. Pored navedenih tehnika, za potrebe brze analize aflatoksina, npr. pre skladištenja žitarica u velike silose, koriste se i tzv. brzi testovi (eng. “lateral flow”) koji se zasnivaju na imunohromatografskim principima [23]. Prema literaturnim podacima, ELISA je najzastupljenija tehnika za određivanje AFM1 u mlijeku i mliječnim proizvodima, a sve više se koriste HPLC-FLD i LC-MS/MS tehnike [24].

Tabela 1. Poređenje propisanih vrijednosti MDK za ukupne aflatoksine u hrani u različitim regionima svijeta [25]

Region	Opseg MDK (µg/kg)	Najučestalije MDK (µg/kg)
Afrika	10-20	10
Azija/okeanija	5-35	15
Evropa	0-10	5
Latinska Amerika	2-35	20
Severna Amerika	15-20	15-20

## MATERIJAL I METODE RADA

ELISA se definiše kao polukvantitativna [26] i/ili kvantitativna [23] skrining tehnika za određivanje različitih jedinjenja. Do danas je razvijen i veliki broj različitih ELISA test kitova za određivanje aflatoksina (Neogen Veratox®, Lansing, SAD; Tecna S. r. l. Trieste, Italy; Ridascreen, R-Biopharm, Darmstad, Germany; Immunolab GmbH, Kassel, Germany; i dr.). U sastavu svakog test kita, bez obzira na proizvođača, nalazi se set pripremljenih hemikalija: serija standarda aflatoksina, aflatoksin enzim-konjugat, rastvor za ispiranje, reagens za razvoj boje, stop reagens i 48 ili 96 viala za analizu. Bez obzira koji ELISA test kit se koristi za određivanje aflatoksina, princip je isti. Princip ELISA metode temelji se na reakciji antigen-antitijelo. ELISA komplet sadrži 96 viala na mikrotitarskoj ploči, kao i sve potrebne reagense za izvođenje testa. Komplet se bazira na mikrotitarskoj ploči (12 traka, svaka 8 viala) presvučenoj s antitijelima aflatoksina M1. Prije prvog inkubiranja u viala se dodaju rastvori standarda (za kalibracionu krivu) i pripremljeni uzorci. Aflatoksin M1 (iz uzoraka ili standarda) se vezuje za specifična antitijela u vialama. Nakon inkubacije od 30 minuta, slijedi ispiranje, a zatim dodavanje peroksidazom (HRP) označenog aflatoksina M1. Nakon inkubacije od 15 minuta, nevezani konjugat uklanja se u koraku ispiranja. Količina vezanog aflatoksina M1-HRP konjugata vizualizira se dodavanjem rastvora supstrata, tj hromogena (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TMB). Vezani aflatoksin M1-HRP konjugat pretvara bezbojni u obojeni proizvod. Reakcija se zatim zaustavlja dodavanjem sumporne kiseline, a intenzitet boje se mjeri fotometrijski na 450 nm. Optička gustina obrnuto je proporcionalna koncentraciji aflatoksina M1 u uzorku.



Slika 2. Princip određivanja mikotoksina ELISA tehnikom

U periodu od februara 2013. god. do juna 2016. god. Laboratorija za analizu namirnica, Instituta za javno zdravstvo Republike Srpske, analizirala je ukupno 304 uzorka mlijeka na sadržaj aflatoksina M1. Uzorci su analizirani kompetitivnom enzimskom imunoanalizom za skrining i kvantitativnu analizu aflatoksina M1 u mlijeku i proizvodima od mlijeka – ELISA (enzyme-linked immunosorbent assay) metoda sa limitom detekcije od 0,005 ng/ml (5 ppt).

Metoda "Određivanje sadržaja aflatoksina M1 u mlijeku i proizvodima od mlijeka – ELISA metodologija" je akreditovana prema standardu BAS EN ISO/IEC 17025.

U Laboratoriji za analizu namirnica Instituta za javno zdravstvo Republike Srpske provedena je validaciona studija, sa ciljem zadovoljenja zahtjeva t. 5.4.5. BAS EN ISO/IEC 17025 i poređenja rezultata sa originalnom validacionom studijom proizvođača kita [29]. Validaciona studija je obuhvatila analizu sledećih parametara validacije [30-32]:

spособnost dokazivanja (CC $\beta$ )

limit detekcije (LOD)

iskorištenje

preciznost

ponovljivost i

obnovljivost

Pored ispunjenja zahtjeva validacione studije, metoda je više puta potvrđena učešćem laboratorije u međunarodnim Proficiency Testing organizovanih od strane provajdera akreditovanih prema ISO 17043. Za sve analize korišteni su ELISA kitovi proizvođača EuroProxima B.V. Holandija i ELISA čitač MultiRead 400, Biochrom Ltd. Analizirani proizvodi, domaćih i inostranih proizvođača, su uzorkovani iz prometa i sa graničnih prelaza.

## REZULTATI I DISKUSIJA

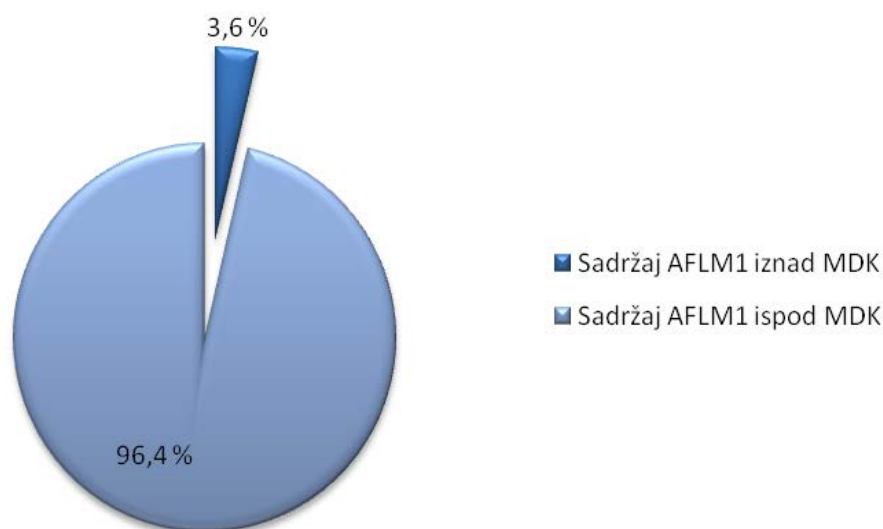
Uzorci su analizirani kompetitivnom enzimskom imunoanalizom za skrining i kvantitativnu analizu aflatoksina M1 u mlijeku i proizvodima od mlijeka (ELISA). Limit detekcije (LOD) metode za mlijeko (sirovo i termički obrađeno) iznosi 5 ppt. Maksimalno dozvoljena koncentracija (MDK)

aflatoksina M1 u mlijeku i mliječnim proizvodima razlikuje se od države do države. Regulativom Evropske unije definisana je MDK za aflatoksin M1 u mlijeku i iznosi max 0,05 µg/L [27]. Trenutno važećim Pravilnikom o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani [28] na nivou BiH propisana je MDK za sirovo mlijeko, termički obrađeno mlijeko i mlijeko za izradu proizvoda na bazi mlijeka od 0,05 µg/L, što je u skladu s preporukom Europske komisije [27].

Rezultati ispitivanja, koji su prikazani u Tabeli 2. pokazuju da je najveći broj uzoraka sadržavao aflatoksin M1 u koncentraciji manjoj od 0,006 µg/kg. Kod 11 uzoraka utvrđen je sadržaj aflatoksina M1 iznad maksimalno dozvoljene količine (MDK), tj. iznad 0,050 µg/kg (Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani).

Tabela 2. Broj analiziranih uzoraka sa pojedinim vrijednostima aflatoksina M1 po godinama

Period ispitivanja	Broj uzoraka sa sadržajem AFL M1 od:		
	< 0.006 µg/kg (LOD)	0.006 µg/kg - 0.050 µg/kg	> 0.050 µg/kg (MDK)
2013.	191	28	11
2014.	36	18	0
2015.	11	0	0
do juna 2016.	5	4	0
Ukupno	243	50	11



Slika 3. Procentualni odnos uzoraka sa sadržajem AFLM1 iznad i ispod MDK

## ZAKLJUČCI

Osnovne prednosti ELISA tehnike, u odnosu na druge tehnike za određivanje aflatoksina su: minimalna priprema uzorka, jednostavnost izvođenja i niska cijena analize.

Kao glavni nedostaci ELISA tehnike navode se pojava "cross-reactivity" i mogućnost dobijanja lažno pozitivnih rezultata. "Cross-reactivity" definiše se kao sposobnost jedinjenja sa sličnom hemijskom strukturom da reaguju sa antitelima. Usled moguće pojave "cross-reactivity" i

dobijanja lažno pozitivnih rezultata, svaki detektovani aflatoksin ELISA metodom treba da bude potvrđen i nekom hromatografskom tehnikom, naročito ako je koncentracija aflatoksina blizu MDK vrijednosti

Od ukupno 304 uzorku mlijeka kod 11 uzoraka utvrđen je određeni stepen kontaminacije aflatoksinom M1 koji ukazuje da 3,6% ispitanih uzoraka ne ispunjava zahtjeve Pravilnika o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani. Svi neispravni uzorci potiču iz 2013 godine.

## LITERATURA

- [1] Anfossi, L., Baggiani, C., Giovannoli, C., Giraudi, G. (2011). In: Aflatoxins - Detection, Measurement and Control. I. Torres-Pacheco (Ed.), Occurrence of Aflatoxin M1 in Dairy Products (pp. 1-19), InTech Europe, Rijeka, Croatia.
- [2] Scudamore, K. (2008). In: Mycotoxins, J. Gilbert, H. Z. Senyuva (Eds.), Bioactive compounds in Food (pp. 134-172). Blackwell Publishing Ltd., United Kingdom.
- [3] Ayar, A., Sert, D., Con, A., H. (2007). A study on the occurrence of aflatoxin in raw milk due to feeds. *Journal of Food Safety*, 27, 199–207.
- [4] Bilandžić, N., Varenina, I., Solomun, B. (2010). Aflatoxin M1 in raw milk in Croatia. *Food Control*, 21, 1279-1281.
- [5] Colak, H., Hampikyan, H., Ulusoy, B., Ergun, O. (2006). Comparison of a competitive ELISA with an HPLC method for the determination of Aflatoxin M1 in Turkish White, Kasar and Tulum cheeses. *European Food Research and Technology*. 223, 719-723.
- [6] Kralj Cigić, I., Prosen, H. (2009). An overview of conventional and emerging analytical methods for the determination of mycotoxins. *International Journal of Molecular Science*, 10, 62-115.
- [7] Pitt, J., I. (2000). Toxigenic fungi and mycotoxins. *British Medical Bulletin*, 56, 184–192.
- [8] Hussein, H., S., Brasel, J., M. (2001). Toxicity, metabolism, and impact of mycotoxins on humans and animals. *Toxicology*, 167, 101-134.
- [9] Scudamore, K. (2008). In: Mycotoxins, J. Gilbert, H. Z. Senyuva (Eds.), Bioactive compounds in Food (pp. 134-172). Blackwell Publishing Ltd., United Kingdom.
- [10] Marasas, W., F., O., Gelderblom, W., C., A., Shephard, G., S., Vismer, H., V. (2008). In: Mycotoxins: Detection Methods, Management, Public Health and Agricultural Trade. J. F. Leslie, R. Bandyopadhyay, A. A. Visconti (Eds.), Global Problem in Mycotoxins (pp. 29-40). Cromwell Press, United Kingdom.
- [11] Ellis, W., O., Smith, J., P., Simpson, J., P., Oldham, J., H. (1991). Aflatoxins in food: occurrence, biosynthesis, effects on organism's detection and methods of control. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 30, 403–439.
- [12] Greppy, E. E. (2002). Update of survey, regulation and toxic effect of mycotoxins in Europe. *Toxicology Letters*, 127, 19-28.
- [13] Turner, N., Subrahmanyam, S., Piletsky, S. (2009). Analytical methods for determination of mycotoxins. *Analytica Chimica Acta*, 632, 168-180.
- [14] Salem, N., M., Ahmad, R. (2010). Mycotoxins in food from Jordan: preliminary survey. *Food Control*, 21, 1099-1103.
- [15] Gurbay, A., Sabuncuoglu, S. A., Girgin, G., Sahin, G., Yigit, S., Yurdakok, M. (2010). Exposure of newborns to aflatoxin M1 and B1 from mothers breast milk in Ankara, Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 48, 314–319.
- [16] Decastelli, L., Lai, J., Gramaglia, M., Monaco, A., Nachtmann, C., Oldano, F. (2007). Aflatoxins occurrence in milk and feed in Northern Italy during 2004-2005. *Food Control*, 18, 1263-1266.



- [17] Duarte, S., C., Almeida, A., M., Teixeira, A., S., Pereira, A., L., Falcão, A., C., Pena, A., Lino, C., M. (2013). Aflatoxin M1 in marketed milk in Portugal: Assessment of human and animal exposure. *Food Control*, 30, 411-417.
- [18] Tekinsen, K., K., Eken, H., S. (2008). Aflatoxin M1 levels in UHT milk and kashar cheese consumed in Turkey. *Food and Chemical Toxicology*, 46, 3287–3289.
- [19] Rodrigues-Velasco, M., L., Calonge-Delso, M., M., Ordonez-Escudero, D. (2003). ELISA and HPLC determination of the occurrence of aflatoxin M1 in raw cow's milk. *Food Additives and Contaminants*, 20, 276-280.
- [20] Kim, E., K., Shon, D., H., Ryu, D., Park, J., W., Hwang, H., J., Kim, Y., B. (2000). Occurrence of aflatoxin M1 in Korean dairy products determined by ELISA and HPLC. *Food Additives and Contaminants*, 17, 1, 59-64.
- [21] Rastogi, S., Dwivedi, P., D., Khanna, S., K., Das, M. (2004). Detection of aflatoxin M1 contamination in milk and infant milk products from Indian markets by ELISA. *Food Control*, 15, 287-290.
- [22] Lin, L., Zhang, J., Wang, P., Wang, Y., Chen, J. (1998). Thin-layer chromatography of mycotoxins and comparison with other chromatographic methods. *Journal of Chromatography A*, 815, 3-20.
- [23] Reiter, E., Zentek, J., Razzazi, E. (2009). Review on sample preparation strategies and methods used for the analysis of aflatoxins in food and feed. *Molecular Nutrition and Food Research*, 53, 508-524.
- [24] Shephard, G., S., Berthiller, F., Burdaspal, P., A., Crews, C., Jonker, M., A., Krska, R., Lattanzio, V., M., T. (2013). Developments in mycotoxin analysis: an update for 2011-2012. *World Mycotoxin Journal*. 6, 1, 3-30
- [25] Food and Agriculture Organization, FAO. (2004). Worldwide regulations for mycotoxins in food and feed in 2003. *Food and Nutrition Paper 81*. Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, Italy.
- [26] Munari, L., Charchat, S., Rodriques, L., Alberto von Muhlen, C., Rose bau, A., Lavinsky, L., Bonorino, C. (2003). An ELISA serum assay for autoantibodies to HSP70 in immune-mediated hearing loss. *Journal of Immunological Methods*, 283, 155–161.
- [27] COMMISSION REGULATION (EC) No 466/2001, Official Journal of the European Communities, L 77/1, setting maximum levels for certain contaminants in foodstuffs
- [28] Sl. Glasnik BiH br. 68/14: Pravilnik o maksimalno dozvoljenim količinama za određene kontaminante u hrani
- [29] EuroProxima BV (2012): Validation study of Aflatoxin M1 ELISA 5121AFM for milk (AFM[val01]11.12.
- [30] Sl. Glasnik BiH br. 95/10: Pravilnik o sprovođenju analitičkih metoda i tumačenju rezultata
- [31] Sl. Glasnik BiH br. 37/09: Pravilnik o metodama uzorkovanja i analiza za službenu kontrolu količine mikotoksina u hrani
- [32] Sl. Glasnik BiH br. 68/12: Pravilnik o izmjenama i dopunama pravilnika o metodama uzorkovanja i analiza za službenu kontrolu količine mikotoksina u hrani

## DETERMINATION OF AFLATOXIN M1 IN RAW MILK BY THE ELISA METHOD

Kristina Simić<sup>1\*</sup>, Biljana Lazić<sup>1</sup>, Goran Vučić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institut za javno zdravstvo Banja Luka, Jovana Dučića 1, Banja Luka

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73

Aflatoxins are toxic products of molds *Aspergillus flavus*, *A. parasiticus*, and rare of *A. nomius*. Aflatoxin M1 is a hydroxylated metabolite of aflatoxin B1 and can be found in the milk of cattle fed with contaminated feed with aflatoxin B1. The main sources of aflatoxin B1 are peanut meal, corn and cottonseed meal. In the period from February 2013 until June 2016 Laboratory of Public Health Institute of Republic of Serbian analyzed in total 304 samples of milk on the content of aflatoxin M1. Samples were analyzed by competitive enzyme immunoassay for screening and quantitative analysis of aflatoxin M1 in milk and milk products (ELISA). The limit of detection (LOD) methods for milk is 5 ppt. The maximum permissible concentration (MRL) of aflatoxin M1 in milk and milk products varies from country to country. EU regulation is defined exposure limits for aflatoxin M1 in milk and is max of 0.05 ng / mL (Commission Regulation (EC) N. 466/2001.) Under Regulations on maximally allowable quantities for particular contaminants in food (BH Official Gazette No. 68/14) at the state level is regulated by the MRL for raw milk, heat-treated milk and milk for the production of milk-based products from 0.05 mg / L, which is in line with the recommendation of the European Commission. From a total of 304 analyzed samples of milk in 11 samples AFL M1 content was above the MRL, which represents a 3.6% of defective samples.

Key words: aflatoxin M1, milk, ELISA

## ODREĐIVANJE KARBAMATA I ORGANOFOSFATA U MEDU METODOM UPLC MS MS

Stručni rad

Kristina Batinić<sup>1\*</sup>, Dražana Palinić<sup>1</sup>, Goran Vučić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federanil Agro-Mediterranski institut Mostar, Biskupa Čule 10, Mostar

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73

U radu su određivane rezidue organofosfornih i karbamatnih pesticida u proizvodima biljnog i animalnog porijekla metodom tekućinske kromatografije sa masenom detekcijom na instrumentu Waters Acquity UPLC MS/MS. Matriks za određivanje ostataka rezidua pesticide je bio med. Karbamati (Carbaryl, Carbofuran, Pirimicarb) su određivani u osam uzoraka meda, dok su organofosfati (Diazinon, Malathion, Ethion, Kumafos) određeni u 11 uzoraka meda. Referentne vrijednosti za karbamate prema Službenom glasniku BiH broj 89/12 iznose 0,01 mg/kg, dok istovremeno referentne vrijednosti za organofosfate prema Službenom glasniku BiH broj 89/12 iznose za Diazinon, Malathion, Ethion 0,01 mg/kg te 0,1 mg/kg za kumafos. Limiti detekcije (LOD) određeni za navedenu metodu su iznosili 0,001 mg/kg za Carbaryl, Carbofuran, Pirimicarb te 0,003 mg/kg za Diazinon, Ethion i Kumafos, te 0,002 mg/kg za Malathion. Svi dobijeni rezultati su bili ispod limita detekcije metode, a samim tim i daleko ispod MRL vrijednosti.

Ključne riječi: karbamati, organofosfati, UPLC MS MS kromatografija

### UVOD

Prema nekim demografskim pokazateljima na našoj planeti će sredinom 21. vijeka živjeti preko osam milijardi stanovnika. Kao ozbiljan problem može se pojaviti obezbjeđivanje dovoljnih količina hrane, vode zadovoljavajućeg kvaliteta kao i odjeće za tako veliku populaciju [1]. Glavni izvor hrane na Zemlji su biljke. Na svjetskom nivou gubici prouzrokovani raznim štetočinama, biljnim bolestima i korovima izražavaju se stotinama biliona dolara godišnje [2]. Jedan od načina da se ovi gubici smanje jeste i upotreba pesticida.

Pesticid predstavlja svaku supstancu ili smjesu supstanci organskog, neorganskog i prirodnog porijekla, koja se primjenjuju u poljoprivredi, šumarstvu, veterinarstvu, prehrambenoj industriji i komunalnoj higijeni koja ima za cilj da spriječi, uništi ili kontroliše štetočine uključujući i neželjene vrste biljaka ili životinja tokom: proizvodnje, skladištenja, transporta, distribucije i pripreme hrane [3,4,5]. Na osnovu hemijskog sastava pesticidi se mogu podijeliti na organske i neorganske. Karbamati i organofosfati pripadaju organskim pesticidima [3]. Pesticidi su otrovi širokog spektra djelovanja. Ako se izuzme profesionalna izloženost pesticidima, pesticidi se u organizam unose ingestijom preko hrane i vode. Štetno djelovanje pesticida ovisi o njihovoj vrsti, pa tako mogu imati štetne uticaje na središnji živčani sustav, reproduktivne organe, izazvati iritaciju očiju i kože, oštećenje jetre, mogu uticati na poremećaj izlučivanja hormona, mnogi su kancerogeni, mutageni i teratogeni [4]. Količine pesticida koje unosimo hranom i vodom ne mogu izazvati akutna trovanja, ali svakako imaju štetan uticaj na ljudsko zdravlje [3,5]. Najispitivnije skupine pesticida su organofosfori, organoklorini pesticidi, karbamati i piretroidi [2]. Karbamati su kemijski insekticidi koji imaju slično djelovanje kao i organofosfori insekticidi. Organofosfori insekticidi su kemijski insekticidi koji djeluju na živčani sustav kukaca [6]. Zbog jakog toksičnog djelovanja brojnost im se naglo smanjuje. Ulaskom putem kože, usta ili dišnih organa mogu uzrokovati trovanje i simptomi trovanja nastaju neposredno nakon kontakta te je potrebno hitno pružiti prvu pomoć [7]. Oko 75 %

organofosfornih pesticida nakon unosa u organizam se metabolizira u dialkilfosfate. Za razliku od organofosfata, ovi spojevi ne inhibiraju acetilkolinesterazu, nisu toksični i služe kao markeri za procjenu izloženosti organofosfatima [8]. Za razliku od organofosfornih spojeva organoklorni spojevi su lipofilnog karaktera, ne metaboliziraju se nego se u organizmu akumuliraju u masnom tkivu. Najveći unos ovih spojeva je preko hrane animalnog porijekla (mlijeko, meso, riba). Piretroidi spadaju u manje toksične pesticide, njihovim unosom dolazi do brzog metaboliziranja i izlučivanja iz organizma [9]. Toksičnost karbamata je slična toksičnosti organofosfornih pesticida [6,7].

Blagodati meda bile su prepoznate još za vrijeme prve Egipatske dinastije. I stari Grci su koristili med kao hranu i kao lijek. Primjena meda u narodnoj medicini je stara kao čovječanstvo, a u posljednje vrijeme ponovno raste interes za moguće primjene meda u medicini [2].

Od davnina je med poznat kao visokovrijedna namirnica, gotovo idealnog sastava i osobina i čija je hranljiva i ljekovita vrijednost izuzetno značajna. Najznačajniji je pčelinji primarni proizvod kako u kvantitativnom, tako i u ekonomskom pogledu. Istorija korištenja meda duga je koliko i istorija čovjeka. Gotovo da sve prve civilizacije posjeduju pisane dokumente o korištenju meda, kao jednog od izvora hrane, ili kao simbola u religioznim, magijskim i iscjeliteljskim ritualima [10]. U hemijskom smislu, med je izuzetno složena smjesa više od 200 različitih komponenata [11,12,13]. Neke od ovih komponenti u med dodaju pčele, neke vode porijeklo od medonosnih biljaka, a neke nastaju tokom zrenja meda u saću. Uprkos razvoju analitičke hemije i primjeni savremenih metoda za analizu meda, sastav meda do danas nije u potpunosti definisan i razjašnjen. To onemogućava industrijsku proizvodnju meda, tako da on zadržava svojstvo prirodne namirnice, proizvedene isključivo od strane pčela. Možda najvažnije svojstvo kojim se može opisati hemijski sastav meda je varijabilnost, jer praktično ne postoje dva identična uzorka meda. Različite vrste meda, kao i med unutar pojedine vrste, razlikuju se po svom sastavu u zavisnosti od botaničkog i geografskog porijekla, klimatskih uslova, vrste pčela i pčelarske proizvođačke prakse (način prerade i skladištenje meda) [14]. Glavni sastojci meda su voda i šećer (oko 96 %), a ostatak čine tvari kao što su aminokiseline, enzimi, minerali, flavonoidi, fenolne kiseline, askorbinska kiselina, karotenima slične tvari, organske kiseline i neki drugi spojevi [11,12,13]. D-fruktoza i D- glukoza prevladavaju, saharoza čini 1% od ukupnih šećera, a maltoza u koncentraciji i tri puta manjoj od saharoze. Od mineralnih tvari u medu uglavnom prevladava kalij, a u manjoj količini magnezij, natrij, kalcij, fosfor, mangan, kobalt i bakar [12,13]. Med se smatra funkcionalnom hranom zahvaljujući prisustvu fenolnih spojeva koji imaju sposobnost hvatanja slobodnih radikala, te na taj način štiti stanice i tkiva od oksidativnog stresa [14].

Ostatak čine proteini (uključujući enzime), minerali, vitamini, organske kiseline, fenolna jedinjenja, aromatična jedinjenja i razni derivati hlorofila. Iako je sadržaj tih jedinjenja u medu veoma mali (<1%), oni su uglavnom odgovorni kako za senzorna, tako i za nutritivna svojstva meda.

Prema Pravilniku o kvalitetu pčelinjih proizvoda [15], med je prirodno sladak, tečni, viskozni ili kristalizovan proizvod, koji proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) od nektara cvjetova medonosnih biljaka, ili od sekreta iz živih dijelova biljaka ili iz izlučevina kukaca, koje pčele sakupljaju, dodaju mu vlastite specifične materije, skladište, izdvajaju vodu i odlažu u ćelije saća do sazrijevanja.

Posljednjih nekoliko desetljeća u svijetu se pojavljuje fenomen pod nazivom „poremećaj raspada kolonija“, colony collapse disorder (CCD). Radi se o misterioznom nestajanju pčela kao vrste. Znanstvenici sumnjaju da je za ovaj problem zaslužna grupa pesticida pod imenom neonikotinoidi, koji su se počeli koristiti u poljoprivredi devedesetih godina prošlog stoljeća [16]. Danas upravo insekticidi te vrste spadaju među najčešće korištene. Smatra se da kemikalije iz pesticida uzrokuju smrt, a u blažem slučaju gubitak orijentacije kod pčela pri čemu se izgube, te umiru daleko od kolonije [17,18]. Ovo automatski znači raspadanje košnice jer u nju pristiže manje hrane [19].

*Einstein: „ Nestanu li pčele sa planeta Zemlje, čovjeku kao vrsti ostaje još oko 4 godine života.“...*

## MATERIJAL I METODE RADA

U ovom radu ispitivali smo 19 uzoraka cvjetnog meda sa područja Bosne i Hercegovine. Uzorci su nabavljeni krajem 2015. godine na tržištu BiH, vrcani su u ljeto 2015., te su analizirani na sadržaj organofosfornih (11 uzoraka) i karbamatnih pesticida (9 uzoraka). Uzorci su do trenutka ispitivanja bili uskladišteni na hladnom i suhom, te su analizirani u istom vremenskom periodu u siječnju 2016. Certificirani referentni materijali pesticida: Carbaryl, carbofuran, pirimicarb, ethion i kumafos nabavljeni su od proizvođača Sigma Aldrich, Njemačka; diazinon, malathion i ethion su nabavljeni od proizvođača Dr Eherenstorfer, Njemačka. Metanol (LCMS), acetonitril (LCMS), mravlja kiselina (HPLC), amonij formijat (LCMS aditiv), octena kiselina (LCMS aditiv) nabavljeni su od proizvođača Fluka, Njemačka. Sorbent Supel Que Non Buffered Tube 1 i Supel Que PSA nabavljeni su od proizvođača SUPELCO, Sigma Aldrich, Njemačka. Za određivanje rezidua organofosfornih i karbamatnih pesticida u uzorcima korištena je metoda tekućinske kromatografije sa masenom detekcijom, nakon ekstrakcije i pročišćavanja. Priprema uzorka zasniva se na QuEChERS metodi [20,21, 22,23]. Izvaže se 5g  $\pm$ 0.05 homogeniziranog uzorka meda u kivetu sa poklopcem na zavrtanj od 50 ml. Potrebno je dodati 10 ml vode i dobro izmiješati da se smjesa homogenizira. U kivetu se zatim doda sadržaj Supel Que Non Buffered Tube 1, kiveta se brzo zatvori i homogenizuje (cca 1 min) da se izbjegne stvaranje grudvica. Ova faza ekstrakcije pesticida je egzotermna [24,25, 26,27]. Da bi se razdvojile faze kiveta se stavlja u centrifugu 5min/5000 obrtaja. Nakon centrifugiranja iz gornjeg izdvojenog acetonitrilnog sloja se uzme 2 ml i prenese u kivetu od 2 ml koja sadrži Supel Que PSA. Sadržaj se intenzivno miješa od 30 sekundi do 1 minute. Slijedi centrifugiranje od 5min/5000 obrtaja, nakon čega se gornji izdvojeni acetonitrilni supernatan prenese u vialu za UPLC analizu. Acetonitrilni ekstrakt sadrži 0,5 g ekstrakta/ml. Sadržaj zaostataka pesticida odredili smo tekućinskom kromatografijom sa masenom detekcijom. Reverzno-fazno razdvajanje analita izvršeno je na ACQUITY UPLC@BEH C18 koloni (WATERS, USA) C18, dimenzija 2,1 mm x 100 mm, veličine čestica od 1,7  $\mu$ m. Za kromatografsko razdvajanje mobilna faza se sastojala od MeOH/H<sub>2</sub>O (1: 4 v/v) + 5mM amonij-formijat (A), MeOH/H<sub>2</sub>O (9:1 v/v) + 5mM amonij-formijat metanola (B). Koncentracija ispitivanih pesticida određuje se iz kalibracijskog pravca. Kalibracijska kriva konstruirana je u rasponu 0–100 ng/ml u otopini metanol (LCMS)/ultračista voda (50/50) [28]. Osim uzoraka meda, analizirani su i odgovarajući obogaćeni uzoci. Uzorci su obogaćeni na razinu 10 ng/ml. Tijekom analitičke procedure svi rezultati analize bili su odgovarajućeg postotka iskorištenja (70-120%). Limiti detekcije za ispitivane analite su bili slijedeći: 0,001 mg/kg (carbaryl, carbofuran, pirimicarb), 0,003 mg/kg (diazinon, ethion, kumafos), 0,002 mg/kg (malathion).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Zaostatke karbamatnih i organofosfornih pesticida ispitivali smo multirezidualnom metodom UPLC MSMS. U ispitivanim uzorcima zaostaci ispitivanih pesticida su bili ispod nivoa detekcije metode. Zaostaci pesticida u uzorcima meda mogu biti prisutni uslijed eventualnog tretiranja medonosnih biljaka ili u slučaju kumafosa tretiranjem pčelinjaka i košnica. Limiti detekcije metode su znatno ispod MDK (maksimalno dozvoljene koncentracije) vrijednosti koje su propisane Pravilnikom o maksimalno dozvoljenim količinama za pesticide Sl. Glasnik BIH 89/12 [29].

Tabela 1. Sadržaj karbamatnih pesticida u medu određen UPLC MS MS metodom

<b>Ispitivani parametar</b>	<b>Metoda ispitivanja</b>	<b>Rezultati ispitivanja</b>	<b>**Referentne vrijednosti</b>
<b>Carbaryl*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	<LOD < 0,001 mg/kg	<b>0,01 mg/kg</b>
<b>Carbofuran*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	<LOD < 0,001 mg/kg	<b>0,01 mg/kg</b>
<b>Pirimicarb*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	<LOD < 0,001 mg/kg	-

**\*\*Referentne vrijednosti prema: Službeni glasnik BiH broj 89/12; LOD METODE – limit detekcije [29]**

Tabela 2. Sadržaj organofosfatnih pesticida u medu određen UPLC MS MS metodom

<b>Ispitivani parametar</b>	<b>Metoda ispitivanja</b>	<b>Rezultati ispitivanja</b>	<b>**Referentne vrijednosti</b>
<b>Diazinon*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	< LOD; < 0,003 mg/kg	<b>0,01 mg/kg</b>
<b>Malathion*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	< LOD; < 0,002 mg/kg	<b>0,01 mg/kg</b>
<b>Ethion*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	< LOD; < 0,003 mg/kg	<b>0,01 mg/kg</b>
<b>Kumafos*</b>	SPE - QuEChERS EN 15662:2008 UP-5-04.02/24 UPLC MS MS	< LOD; < 0,003 mg/kg	<b>0,1 mg/kg</b>

**\*\*Referentne vrijednosti prema: Službeni glasnik BiH broj 89/12; LOD METODE – limit detekcije [29]**

## ZAKLJUČAK

Rezultati ovog ispitivanja, premda su obuhvatali relativno mali broj uzoraka meda, ukazuju da ne postoji potencijalno velika opasnost od unošenja pesticida u lanac ishrane putem meda. Ovo je izuzetno značajno zbog ljekovitih svojstava meda, a isto tako i za održivost populacija pčela na našim područjima.

## LITERATURA

- [1] D. R. Soldatović i saradnici, Toksikologija pesticida s analitikom, Privredni pregled, Beograd, 1980.
- [2] V. Janjić, Mehanizam delovanja pesticida, Akademija nauka i umetnosti Republike Srpske, Banja Luka, 2009.
- [3] G. S. Gruzdyev (Ed.), The Chemical Protection of Plants, 2nd Ed., Mir Publishers, Moskow, 1988
- [4] J. De Witt (Ed.), Private Pesticide Applicator Study Guide, 1st Ed., Iowa State University, Ames, 2002
- [5] G. W. Ware, Fundamentals of Pesticides, A Self-Instruction Guide, 3 th Ed., Thomson Publications, Fresno, 1991
- [6] Raspudić, E., Brmež, M., Majić, I., Sarajlić, A. (2014.): Insekticidi u zaštiti bilja. Poljoprivredni fakultet u Osijeku, Osijek
- [7] M. Čolović, D. Krstić, V. Vasić, A. Bondžić, G. Ušćumlić, S. Petrović „Organofosfatni insekticidi: toksični efekti i bioanalitički testovi za evaluaciju toksičnosti tokom procesa degradacije, Hem. Ind. 67/2, 217–230, 2013
- [8] R. Đurović, Procesi koji određuju sudbinu pesticida u zemljištu, Pestic. fitomed. 26/1, 9-22, 2011
- [9] Cvjetković, B., Bažok, R., Barić, K., Ostojić, Z. (2016): Glasilo biljne zaštite, pregled sredstava za zaštitu bilja za 2016. godinu. Hrvatsko društvo biljne zaštite
- [10] Bogdanov, S.: The Book of Honey, Chapter 1, A Short History of Honey, Bee Product Science (2010).
- [11] Kaškoniené, V. and P.R. Venskutonis: Floral markers in honey of various botanical and geographic origins: a review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 9, (2010a) 620-634.
- [12] Cajka, T., J. Hajšlová, J. Cochran, K. Holadová, E. Klimánková: Solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the analysis of honey volatiles. Journal of Separation Science, 30 (2007) 534-546.
- [13] Aliferis, K.A., P.A. Tarantilis, P.C. Harizanis, E. Alissandrakis: Botanical Discrimination and Classification of Honey Samples Applying Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Fingerprinting of Headspace Volatile Compounds. Food Chemistry, 121(3) (2010) 856-862.
- [14] Anklam, E.: A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey, Food Chem. 63, (1998) 549–562.
- [15] Pravilnik o medu i drugim pčelinjim proizvodima, 2009, Službeni glasnik BiH, Broj 37
- [16] Zerrouk, S.H., G. Biagio, E.N. Fallico, G.F. Arena, Ballistreri and L. A. Boughediri: Quality Evaluation of Some Honey from the Central Region of Algeria. Jordan Journal of Biological Sciences, Volume 4 (4) (2011) 243 - 248
- [17] Mehryar, L.: Modeling the effect of temperature and relative humidity on physicochemical properties of honey. M.Sc Thesis. Fac. Agric. University of Urmia. Urmia., Iran, 2010.
- [18] Terrab, A., M.J. Diez, F.J. Heredia: Characterization of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. Food Chem. 79, (2002) 373-379.
- [19] Islam, N., K. Khalil, I. Asiful and Gan, S.K: Toxic compounds in honey. Journal of Applied Toxicology, Volume 34, Issue 7, (2014) 733–742.
- [20] C.K. Jain I. Ali, Determination of pesticides in water, sediments and solid by gas chromatography, Intern. J. Environ. Anal. Chem., 68 83-101, 1997
- [21] S.C.N Queiroz, K. Lazou, P. Sandra, I.C.S.F. Jardim, Determination of pesticides in water by liquid chromatography –(elktrospray ionization)- mass spectrometry (LCESI-MS), Pesticides: R. Ecotox. Meio Ambiente 14, 53-60, 2004
- [22] Azeredo, L.D.C., M.A.A. Azeredo, S.R. De Souza, V.M.L. Dutra: Protein contents and

physicochemical properties in honey samples of *Apis mellifera* of different floral origins. Food Chem. 80,(1999) 249-254.

[23] Ramirez Cervantes, M.A., S.A. Gonzales Novelo, E. Sauri Duch: Effect of temporary thermic treatment of honey on variation of the quality of the same during storage. *Apiacta* 35, (2000)162-170.

[24] Doner, L.W: 1977. The sugars of honey: A review. *J Sci Food Agrc*, 28 (1997) 443-456.

[25]Rybak-Chmielewska, H.: High performance liquid chromatography (HPLC) study of sugar composition in some kinds of natural honey and winter stores processed by bees from starch syrup. *Journal of Apicultural Science*, 51(1) (2007b) 23-37.

[26] Salim, H. Zerrouk, G. Biagio, E.N. Fallico, G.F. Arena, A. Ballistreri and A.B. Larbi: Quality Evaluation of Some Honey from the Central Region of Algeria. *Jordan Journal of Biological Sciences*, Volume 4, Number 4 (2011) 243-247.

[27] Mendes, E., P.E. Brojo, I.M.P.L.V.O. Ferreira, M.A. Ferreira: Quality evaluation of Portugese honey, *Carb. Pol.* 37, (1998) 219- 223.

[28] Spano, N., M.Ciulu, I. Floris, A. Panzanelli, M.I. Pilo, P.C. Piu: A direct RP-HPLC method for the determination of furanic aldehydes and acids in honey. *Talanta* 78, (2009) 310-314.

[29]Pravilnik o maksimalnim nivoima ostataka pesticida u i na hrani i hrani za životinje biljnog i životinjskog porijekla, 2012, Službeni glasnik BiH, Broj 89/12

## DETERMINATION OF CARBAMATES AND ORGANOPHOSPHATES IN HONEY BY UPLC MS MS CHROMATOGRAPHY

Kristina Batinić<sup>1\*</sup>, Dražana Palinić<sup>1</sup>, Goran Vučić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Federal Agro-Mediterranean Institute Mostar, Biskupa Čule 10, Mostar

<sup>2</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, Vojvode Stepe Stepanovića 73

Residues of organophosphates and carbamate pesticides in products of plant and animal origin were determined by liquid chromatography-tandem mass spectrometry on an instrument Waters Acquity UPLC MS / MS. Matrix for determination of pesticide residues was honey. Carbamates (Carbaryl, Carbofuran, Pirimicarb) were determined in eight samples of honey, while organophosphates residue (Diazinon, Malathion, Ethion, Kumafos) determined in 11 samples of honey. Reference values for carbamates according to the Official Gazette No. 89/12 has amount of 0,01 mg/kg, while the reference value for organophosphate according to the Official Gazette No. 89/12 has amount of Diazinon, Malathion, Ethion 0.01 mg / kg and 0, 1 mg /kg of Kumafos. The limit of detection (LOD) for the aforementioned method had amounted of 0.001 mg / kg for Carbaryl, Carbofuran, Pirimicarb, and 0,003 mg/kg of Diazinon, Ethion and Kumafos, and 0,002 mg/kg to Malathion. All the results were below the detection limit of the method, and hence far below the MRL values.

Key words: carbamates, organophosphates, UPLC MS MS chromatography



## HMF U MEDU NA TRŽIŠTU REPUBLIKE SRPSKE

**Naučni rad**

Biljana Pećanac, Aleksandra Babić, Jelena Aničić, Drago N. Nedić

JU Veterinarski institute Republike Srpske "Dr Vaso Butozan" Banja Luka, 78000 Banja Luka,  
Bosna i Hercegovina, info@virsrb.com

Jedan od značajnih parametara kvaliteta meda je sadržaj hidroksimetilfurfurala (HMF). HMF je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, ali može nastati i u *Maillardovim* reakcijama. Udio HMF se isprva koristio kao indikator falsifikovanja meda dodavanjem sirupa od invertnog šećera. Međutim, brzo se uočilo kako prirodni zagrijavani medovi takođe imaju više udjele HMF pa je udio ove materije postao pokazatelj zagrijavanja i neadekvatnog čuvanja i skladištenja meda. Unatoč tome, izrazito visoki nivoi još uvijek mogu biti pokazatelj falsifikovanja meda. Prema Pravilniku o kvalitetu pčelinjih proizvoda (Službeni glasnik RS, br.14/16), dozvoljeni udio HMF iznosi 40 mg/kg a isti dozvoljeni sadržaj propisuju i Codex Standard i Evropska regulative (Codex Alimentarius Commission 2001, Council Directive 2001/110/EC). Iznimku čine medovi koji potiču iz zemalja ili regija sa tropskom klimom i temperaturom u kojima je dozvoljen udio od 80 mg/kg.

Osnovi cilj rada bio je utvrđivanje nivoa HMF u različitim vrstama meda koji potiče sa tržišta Republike Srpske i od otkupljivača meda i usaglašenost sa propisanim zahtjevima kvaliteta. Sadržaj HMF je utvrđen spektrofotometrijskom metodom po *Winkleru*. Ispitivanje je sprovedeno u 132 uzorka meda, a udio HMF se kretao u rasponu od 0,25 do 757,0 mg/kg.

Vrijednosti HMF do 10 mg/kg, utvrđene su u 84 uzorka (63,64%), a u 26 uzoraka (19,70%) vrijednosti HMF su se kretale od 10 do 40 mg/kg. Od ukupno ispitanih uzoraka, 16,67% uzoraka nije ispunjavalo propisane uslove kvaliteta u pogledu udjela HMF.

**Ključne riječi:** kvalitet meda, HMF, falsifikovanje

### UVOD

Med je visokovrijedna namirnica izuzetnog sastava i svojstava čija je hranljiva i ljekovita vrijednost od davnina poznata. Najznačajniji je pčelinji primarni proizvod kako u kvantitativnom, tako i u ekonomskom pogledu. Istorija korištenja meda duga je koliko i istorija čovjeka i gotovo da sve prve civilizacije poseduju pisane dokumente o korištenju meda, kao jednog od izvora hrane, ili kao simbola u religioznim, magijskim i isceliteljskim ritualima [1].

U hemijskom smislu, med je izuzetno složena smjesa više od 200 različitih komponenata [2,3,4]. Neke od ovih komponenti u med dodaju pčele, neke vode porijeklo od medonosnih biljaka, a neke nastaju tokom zrenja meda u saću. Uprkos razvoju analitičke hemije i primjeni savremenih metoda za analizu meda, sastav meda do danas nije u potpunosti definisan i razjašnjen. To onemogućava industrijsku proizvodnju meda, tako da on zadržava svojstvo prirodne namirnice, proizvedene isključivo od strane pčela. Možda najvažnije svojstvo kojim se može opisati hemijski sastav meda je varijabilnost, jer praktično nepostoje dva identična uzorka meda. Različite vrste meda, kao i med unutar pojedine vrste, razlikuju se po svom sastavu u zavisnosti od botaničkog i geografskog porijekla, klimatskih uslova, vrste pčela i pčelarske proizvođačke prakse (način prerade i skladištenje meda) [5]. Najzastupljeniji sastojci meda su ugljikohidrati i voda, koji zajedno čine više od 99% meda. Ostatak čine proteini (uključujući enzime), minerali, vitamini, organske kiseline,

fenolna jedinjenja, aromatična jedinjenja i razni derivati hlorofila. Iako je sadržaj tih jedinjenja u medu veoma mali (<1%), oni su uglavnom odgovorni kako za senzorna, tako i za nutritivna svojstva meda.

Prema Pravilniku o kvalitetu pčelinjih proizvoda [6], med je prirodno sladak, tečni, viskozni ili kristalizovan proizvod, koji proizvode medonosne pčele (*Apis mellifera*) od nektara cvjetova medonosnih biljaka, ili od sekreta iz živih dijelova biljaka ili iz izlučevina kukaca, koje pčele sakupljaju, dodaju mu vlastite specifične materije, skladište, izdvajaju vodu i odlažu u ćelije saća do sazrijevanja.

Jedan od značajnih parametara kvaliteta meda je sadržaj hidroksimetilfurfurala (HMF). HMF je ciklički aldehid koji nastaje dehidracijom fruktoze i glukoze u kiselom mediju, ali može nastati i u *Maillardovim* reakcijama. HMF se dalje razlaže na levulinsku i mravlju kiselinu. Brzina same reakcije je veća pri povišenoj temperaturi, a porast brzine proporcionalan je porastu temperature [7,8]. Udio hidroksimetilfurfurala u svježem procijeđenom medu obično ne prelazi 10 mg/kg. Ako je udio iznad te vrijednosti, to može biti znak prekomjernog zagrijavanja prilikom prerade [7]. Prema istraživanjima, vrijeme potrebno za nastanak 30 mg/kg HMF-a u medu pri temperaturi od 30°C iznosi do 300 dana, a pri temperaturi od 80°C za postizanje iste količine HMF-a potrebno je manje od 2 sata [9,10]. **Pojava i udio HMF u medu zavise isto tako i od hemijskih karakteristika koje zavise od biljnog porijekla meda (pH, ukupna kiselost, aktivitet vode i količina mineralnih materija), upotrebe metalne ambalaže i izloženosti svjetlosti** [10,11,12].

Udio HMF-a se isprva koristio kao indikator falsifikovanja meda dodavanjem sirupa od invertnog šećera. Međutim, brzo se uočilo kako prirodni zagrijavani medovi također imaju više udjele HMF-a pa je udio ove materije postao pokazatelj pregrijavanja i svježine meda [13,14,15]. Unatoč tomu izrazito visoki sadržaji (iznad 100 mg/kg) još uvijek mogu biti pokazatelj falsifikovanja meda [15].

Zappalà i saradnici ističu važnost utvrđivanja sadržaja HMF u medu kao značajnog parametra kod procjene kvalitete meda. Takođe, navode da HMF generalno nije prisutan u svježem medu i da visoke vrijednosti HMF iznad propisanog nivoa ukazuju da je med pregrijavan tokom obrade, duže skladišten ili falsifikovan sa invertnim šećerom. Manipulacija medom i mogućnost falsifikovanja odražava se na fizičko-hemijske osobine, kao što su sadržaj HMF i šećera [16,17,18,19,20].

Budući da je med skuplji od šećera, u nekim zemljama i nekoliko puta, uvijek se našlo nesavjesnih pčelara koji su nastojali iskoristiti tu činjenicu i proizvesti falsifikovan med na različite načine. Jedan od načina falsifikovanja meda je dodavanje različitih šećernih sirupa tokom ili nakon proizvodnje meda. Šećerni sirupi mogu da budu na bazi škroba, fruktozni kukuruzni sirup, glukozni sirup i saharozni sirup, koji su proizvedeni iz šećerne repe ili trske [2,5,21,22,23,24].

S obzirom da je med proizvod koji je na listi najčešće falsifikovane hrane [25], komisija Evropske unije podstiče razvoj novih analitičkih metoda za praćenje i proveru kvaliteta meda i identifikaciju geografskog porekla. Karakterizacija meda i stvaranje odgovarajućih baza podataka je aktuelna problematika kako u evropskim zemljama, tako i u van evropskim, i podržana od strane Međunarodne komisije za med (*International Honey Commission, IHC*).

## MATERIJAL I METODE RADA

Sadržaj hidroksimetilfurfurala (HMF) utvrđen je u uzorcima različitih vrsta meda, dostupnih na tržištu Republike Srpske. Uzorci su dostavljeni od strane inspeksijskih organa, samih proizvođača i otkupljivača meda. Ispitivanje je sprovedeno u 132 uzorka meda u periodu 2014-2016. godine. S obzirom na porijeklo medonosnih biljaka ili medne rose, ispitivanje je sprovedeno na sljedećim vrstama meda: cvjetni med, med od kadulje, lipe, kestena, bagrema, medljikovac i miješani med.

Do momenta ispitivanja, medovi su čuvani na temperaturi od 18 °C do 22°C i analizirani što je prije moguće. Prije same analize, izvršena je homogenizacija meda bez zagrijavanja.

Određivanje sadržaja hidroksimetilfurfurala obavljeno je metodom po Winkler-u. Metoda se temelji na reakciji hidroksimetilfurfurala sa barbiturnom kiselinom i p-toluidinom, pri čemu nastaje ružičasta boja, koja se mjeri na talasnoj dužini od 550nm. Priprema uzorka za analizu se sastoji u homogenizaciji uzorka bez zagrijavanja. Odmah nakon pripreme, nastavi se određivanje. Sadržaj HMF se izražava u mg/kg meda.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U periodu od 2014-2016. godine, na sadržaj hidroksimetilfurfurala (HMF) ispitano je 132 uzorka različitih vrsta medova. S obzirom na porijeklo medonosnih biljaka ili medne rose, ispitivanje sadržaja HMF je sprovedeno na sljedećim vrstama meda: cvjetni med, med od kadulje, lipe, kestena, bagrema, medljikovac i miješani med. Najzastupljenija vrsta meda analizirana na sadržaj HMF bio je cvjetni ili poliflorni med od više biljnih vrsta (70%).

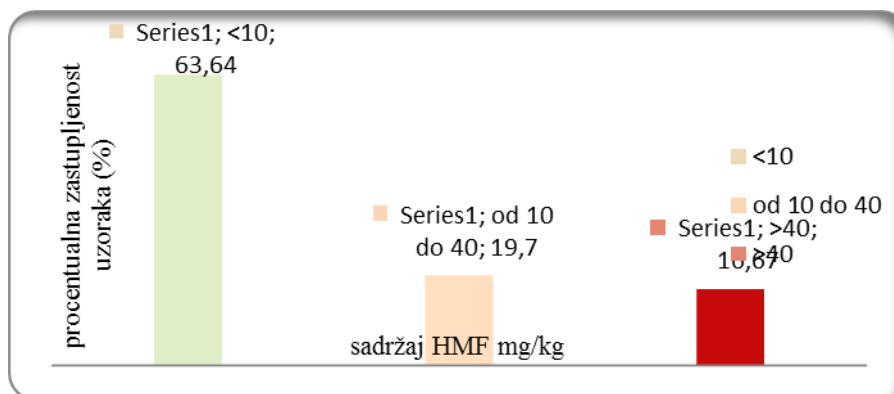
Udio HMF-a se kretao rasponu od 0,25 do 757,0 mg/kg (Tabela 1). Vrijednosti HMF-a do 10 mg/kg, utvrđene su u 84 uzorka meda (63,64%), pri čemu je minimalan sadržaj HMF bio 0,25 mg/kg. U 26 uzoraka (19,70%), utvrđene vrijednosti HMF-a su se kretale od 10 do 40 mg/kg, a rezultati su varirali od minimalno 10,55 mg/kg do maksimalno 38,2 mg/kg. Najniža vrijednost HMF je utvrđena u medljikovcu (0,25 mg/kg), a najviša u cvjetnom medu (757,0 mg/kg).

Na osnovu rezultata ispitivanja (Grafikon 1), može se vidjeti da 16,67% uzoraka nije ispunjavalo propisane zahtjeve kvaliteta u pogledu sadržaja HMF.

Viši sadržaj HMF od 40 mg/kg utvrđen je u cvjetnom medu (19 uzoraka), bagremovom medu (2 uzorka) i medu od kestena (1 uzorak). Kestenov med, sa utvrđenim sadržajem HMF 213,3 mg/kg, dostavljen je od potrošača radi kontrole kvaliteta meda i mogućnosti konzumiranja istog. Med je skladišten duži vremenski period (3-4 godine), pri čemu je bio izložen sezonskim promjenama temperature. Izuzev HMF, ostali fizičko-hemijski parametri kvaliteta su ispunjavali propisane zahtjeve kvaliteta. S obzirom da skladištenje meda ima uticaja na vrijednost HMF, mišljenja smo da je u navedenom medu došlo do hemijskih promjena na šećerima i formiranja većeg udjela HMF.

Tabela 1. Pregled sadržaja HMF (mg/kg) i broja uzoraka u periodu od 2014-2016. godine  
Table 1. The display of the HMF content (mg / kg) and the number of samples in the period from 2014 to 2016. Years

2014 to 2016: Years				
Sadržaj HMF mg/kg	Broj uzoraka	Minimalan sadržaj	Maksimalan sadržaj	Ukupan broj uzoraka
2014. godina				
<10	18	2,3	9,9	28
10-40	9	11,5	38,2	
>40	1	-	471,9	
2015-2016. godine				
<10	66	0,25	7,7	104
10-40	17	10,6	37,6	
>40	21	62,5	757,0	
Ukupan broj uzoraka				132



Grafikon 1. Zastupljenost uzoraka meda u zavisnosti od sadržaja HMF (mg/kg)

Figure 1. Representation of honey samples depending on the content of HMF (mg / kg)

Ispitivanjem organoleptičkih svojstava, kod svih uzoraka meda sa izrazito visokim sadržajem HMF-a u odnosu na dozvoljene granice, zapažen je ukus i miris nesvojstven medu, a aroma je podsjećala na aromu bombonskog sirupa. Povećan sadržaj HMF-a koji je više pokazatelj zagrijavanja, dužeg skladištenja meda, u ovom slučaju može biti jedan od pokazatelja falsifikovanja meda koje se navodi u brojnim studijama [16,19,20,26,27,28].

Otapanjem i hidrolizom šećernih sirupa u postupku falsifikovanja meda, unekontrolisanim uslovima temperature i vremena trajanja postupka, kao posljedica hemijskih promjena na šećerima, dolazi do povećanog sadržaja HMF, ali i većeg sadržaja saharoze, zaostale zbog nepotpune hidrolize.

Znanstvenici Kubis i Ingr, su u svom istraživanju došli su do spoznaje da udio HMF-a grijanjem uzoraka meda do 50°C sporo raste, dok se zagrijavanjem na 82°C udio HMF-a poveća deset puta od graničnih vrijednosti [18].

U odnosu na ukupan broj medova sa povećanim sadržajem HMF iznad 40 mg/kg, prema porijeklu medonosnih biljaka, u 86% slučajeva medovi su pripadali cvjetnom medu. Kako cvjetni med ima velike varijacije ukusa, boje i mirisa, mišljena smo da je kod sortnih, odnosno monoflornih medova, mnogo teže izvršiti falsifikovanje meda jer isti imaju izražene i svojstvene organoleptičke osobine, više prepoznatljive potrošaču.

Naši rezultati ispitivanja u pogledu sadržaja HMF nisu u saglasnosti sa rezultatima do kojih su došli drugi autori jer su utvrđene vrijednosti više od vrijednosti koje se navode u drugim studijama. Mendes i saradnici su analizirali 25 vrsta medova s područja Portugala i Španjolske te u 12 uzoraka utvrdili udio HMF-a iznad dopuštenih 40 mg/kg, dok je jedan uzorak imao čak 471 mg/kg [29]. U ovoj studiji, udio uzoraka koji ne ispunjavaju zahtjeve kvaliteta u pogledu sadržaja HMF je 48%, što je više u odnosu na naše rezultate.

U jednoj studiji sprovedenoj u Alžiru, između ostalih fizičko-hemijskih parametara kvaliteta meda, ispitivao se sadržaj HMF u 16 uzoraka. U 11 uzoraka sadržaj HMF bio je viši od 40 mg/kg, od kojih su u 7 uzoraka vrijednosti bile iznad 80 mg/kg. Najviša utvrđena vrijednost HMF bila je 205,0 mg/kg, što je, takođe, niže od naših rezultata. Kao jedan od mogućih uzroka visokih vrijednosti HMF iznad propisanog nivoa, pored pregrijavanja tokom obrade meda i dužeg skladištenja, autor navodi falsifikovanje sa invertnim šećerom [30].

Udio HMF-a u medovima Pomerijske ragije iznosio je 0,58 mg/kg u cvjetnom medu, 0,64 mg/kg u medu uljane repice, 0,36 mg/kg u medu od vrieska, 1,65 mg/kg u medu od heljde, 0,71 mg/kg u medljikovcu te 0,68 mg/kg u medu od lipe [32]. Udio HMF-a u marokanskom medu kretao se od 3,2 do 52,6 mg/kg [33]. U 12 različitih vrsta medova Brazila udio HMF-a kretao se u rasponu od najmanje 2,15 u eukaliptusu do 4,12 mg/kg u medu biljke **Cassia**, **Eupatorium** sp [34]. U različitim vrstama australijskih medova, sadržaj HMF se kretao u intervalu 0,04-74,9 mg/kg [20,31]. Kada je riječ o štetnom djelovanju HMF na ljudsko zdravlje, tu postoje oprečna mišljenja [35]. Značajan broj autoranavodi da HMF i njegovi metaboliti predstavljaju potencijalnu opasnost po ljudsko zdravlje jer djeluju mutageno, kancerogeno i citotoksično [11,35,36]. Takođe, epidemiološke studije su identifikovale HMF u karamelizovanom šećeru čije se konzumiranje može

povezati sa rizikom od kolorektalnog karcinoma [37]. Postoje, međutim, navodi da HMF u hrani nije štetna materija i da mnogi proizvodi koji sadrže šećere (džemovi, sirupi, melasa i sl.) imaju 10-100 puta veći sadržaj HMF od sadržaja u medu. Takođe, prehrambeni artikli koji sadrže visoko fruktozne kukuruzne sirupe, kao na primjer gazirana bezalkoholna pića, mogu imati sadržaj HMF od 100 do 1000 mg/kg [7].

## ZAKLJUČAK

Na osnovu prikazanih rezultata dobijenih ispitivanjem sadržaja HMF u različitim vrstama meda, može se zaključiti sljedeće:

Utvrđen sadržaj HMF kretao se u intervalu od 0,25 mg/kg u medljikovcu do 757,0 mg/kg u cvjetnom medu.

Vrijednosti HMF-a do 10 mg/kg utvrđene su u 84 uzorka meda, odnosno u 63,64% od ukupno ispitivanih uzoraka meda.

Vrijednosti HMF-a od 10 do 40 mg/kg utvrđene su u 26 uzorka meda, odnosno u 19,70% od ukupno ispitivanih uzoraka meda.

Od ukupno ispitivanih uzoraka meda, 22 uzorka (16,67%) nije ispunjavalo propisane zahtjeve kvaliteta zbog sadržaja HMF iznad 40 mg/kg meda.

Kod uzoraka meda sa izrazito povećanim vrijednostima HMF, organoleptičkim pregledom je utvrđen nesvojstven miris i ukus meda.

Izrazito visoka vrijednost sadržaja HMF u medu može poslužiti kao pokazatelj falsifikovanja meda.

## LITERATURA

- [1] Bogdanov, S.: The Book of Honey, Chapter 1, A Short History of Honey, Bee Product Science (2010).
- [2] Kaškonienė, V. and P.R. Venskutonis: Floral markers in honey of various botanical and geographic origins: a review. Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety, 9, (2010a) 620-634.
- [3] Cajka, T., J. Hajšlová, J. Cochran, K. Holadová, E. Klimánková: Solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry for the analysis of honey volatiles. Journal of Separation Science, 30 (2007) 534-546.
- [4] Aliferis, K.A., P.A. Tarantilis, P.C. Harizanis, E. Alissandrakis: Botanical Discrimination and Classification of Honey Samples Applying Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Fingerprinting of Headspace Volatile Compounds. Food Chemistry, 121(3) (2010) 856-862.
- [5] Anklam, E.: A review of the analytical methods to determine the geographical and botanical origin of honey, Food Chem. 63, (1998) 549-562.
- [6] Pravilniku o kvalitetu pčelinjih proizvoda (Službeni glasnik Republike Srpske, br. 14/16)
- [7] [HTTP://WWW.AIRBORNE.CO.NZ/ENZYMES.HTML](http://www.airborne.co.nz/enzymes.html) (15.08.2016)
- [8] Kowalski, S.: Changes of antioxidant activity and formation of 5-hydroxymethylfurfural in honey during thermal and microwave processing. Food Chemistry, 141,(2) (2013) 1378-1382.
- [9] Zhang, Y.: Kinetics of 5-hydroxymethylfurfural formation in Chinese acacia honey during heat treatment. Food Science and Biotechnology, 21(6), (2012) 1627-1632.
- [10] Fallico, B., M. Zappala, E. Arena, A. Verzera: Effects of conditioning on HMF content in unifloral honeys. Food Chemistry, 85, (2), (2004) 305-313.

- [11]Islam, N., K. Khalil, I. Asiful and Gan, S.K: Toxic compounds in honey. *Journal of Applied Toxicology*, Volume 34, Issue 7, (2014) 733–742.
- [12]Spano, N., L. Casula, A. Panzanelli, M.I. Pilo, P.C. Piu, R. Scanu, A. Tapparo, G. Sanna: An RP-HPLC determination of 5-hydroxymethylfurfural in honey. The case of strawberry tree honey. *Talanta* 68, (2006)1390-1395.
- [13]Azeredo, L.D.C., M.A.A. Azeredo, S.R. De Souza, V.M.L. Dutra: Protein contents and physicochemical properties in hiney samples of *Apis mellifera* of different floral origins. *Food Chem.* 80,(1999) 249-254.
- [14]Ramirez Cervantes, M.A., S.A. Gonzales Novelo, E. Sauri Duch: Effect of temporary thermic treatment of honey on variation of the quality of the same during storage. *Apiacta* 35, (2000)162-170.
- [15][HTTP://WWW.pcelinjak.hr/OLD/index.php](http://www.pcelinjak.hr/OLD/index.php) (10.08.2016)
- [16]Zappalà, M, B. Fallico, E. Arena and A. Verzera: Methods for the determination of HMF in honey: a comparison. *Food Control*, 16 (2005) pp. 273–277.
- [17]Singh, N, P.K. Bath and S. Narpinder: Relationship between heating and hydroxymethylfurfural formation in different honey types. *J Food Sci and Technology*, 35 (1998) 154–156.
- [18]Kubis, I. and I. Ingr: 1998. Effects inducing changes in hydroxyl- methylfurfural content in honey. *Czech J of Animal Sci*, 43 (1998) 379–383.
- [19]Doner, L.W: 1977. The sugars of honey: A review. *J Sci Food Agrc*, 28 (1997) 443-456.
- [20]AJLOUNI, S., P. SUJIRAPINYOKUL: Hydroxymethylfurfuraldehyde and amylase contents in Australian honey. *FoodChemistry*, VOLUME 119, ISSUE 3 (2010) 1000–1005.
- [21]TOSUN, M.: Detection of adulteration in honey samples added various sugar syrups with 13C/12C isotope ratio analysis method. *Food Chem.* VOLUME 138, ISSUES 2–3 (2013) 629–1632.
- [22]Rybak-Chmielewska, H.: Changes in the carbohydrate composition of honey undergoing during storage. *Journal of Apicultural Science*, 51(1) (2007a) 39-47.
- [23]Rybak-Chmielewska, H.: High performance liquid chromatography (HPLC) study of sugar composition in some kinds of natural honey and winter stores processed by bees from starch syrup. *Journal of Apicultural Science*, 51(1) (2007b) 23-37.
- [24]Kaskoniene V., P.R. Venskutonis, V. Ceksterytė: Carbohydrate composition and electrical conductivity of different origin honeys from Lithuania. *Food Science and Technology*, 43(5), (2010b) 801–807.
- [25][HTTP://EC.EUROPA.EU/FOOD/SAFETY/RASFF/INDEX\\_EN.HTM](http://ec.europa.eu/food/safety/rasff/index_en.htm) (10.08.2016)
- [26]Singh, N., P.K. Bath, and S. Narpinder: Relationship between heating and hydroxymethylfurfural formation in different honey types. *J Food Sci and Technology*, 35 (1998) 154–156.
- [27]Kubis, I. and I. Ingr: Effects inducing changes in hydroxyl- methylfurfural content in honey. *Czech J of Animal Sci*, 43 (1998) 379–383.
- [28]Salim, H. Zerrouk, G. Biagio, E.N. Fallico, G.F. Arena, A. Ballistreri and A.B. Larbi: Quality Evaluation of Some Honey from the Central Region of Algeria. *Jordan Journal of Biological Sciences*, Volume 4, Number 4 (2011) 243-247.
- [29]Mendes, E., P.E. Brojo, I.M.P.L.V.O. Ferreira, M.A. Ferreira: Quality evaluation of Portuguese honey, *Carb. Pol.* 37, (1998) 219- 223.
- [30]Zerrouk, S.H., G. Biagio, E.N. Fallico, G.F. Arena, Ballistreri and L. A. Boughediri: Quality Evaluation of Some Honey from the Central Region of Algeria. *Jordan Journal of Biological Sciences*, Volume 4 (4) (2011) 243 - 248
- [31]Mehryar, L.: Modeling the effect of temperature and relative humidity on physicochemical properties of honey. M.Sc Thesis. Fac. Agric. University of Urmia. Urmia., Iran, 2010.
- [32]Nanda, V., B.C. Sarkar, H.K. Sharma, A.S. Bawa: Physico-chemical properties and estimation of mineral content in honey produced from different plants in Northern India. **J. Food Comp. Anal.** 16, (2003) 613- 619.
- [33]Terrab, A., M.J. Diez, F.J. Heredia: Characterization of Moroccan unifloral honeys by their physicochemical characteristics. **Food Chem.** 79, (2002) 373-379.

- [34]Azeredo, L.D.C., M.A.A. Azeredo, S.R. De Souza, V.M.L. Dutra: Protein contents and physicochemical properties in hiney samples of *Apis mellifera* of different floral origins. **Food Chem.** **80**, (1999) 249-254.
- [35]Spano, N., M.Ciulu, I. Floris, A. Panzanelli, M.I. Pilo, P.C. Piu: A direct RP-HPLC method for the determination of furanic aldehydes and acids in honey. *Talanta* 78, (2009) 310-314.
- [36]Kmecl, V., M.I. Smodiš Škerl: A comparison of two methods for determination of HMF in honey and bee food: HPLC method versus spectrophotometric Winkler method, 49. hrvatski i 9. međunarodni simpozij agronoma, Dubrovnik, 2014.
- [37]Bruce, W.R., M.C. Archer, D.E. Corpet, A. Medline, S. Minkin, D. Stamp: Diet, aberrant crypt foci and colorectal cancer. *Mutat. Res.* 290 (1) (1993) 111-118.

## HMF IN HONEY ON THE MARKET OF THE REPUBLIC OF SRPSKA

Biljana Pećanac<sup>1</sup>, Aleksandra Babić<sup>1</sup>, Jelena Aničić<sup>1</sup>, Drago N. Nedić<sup>1</sup>

PI Veterinary Institute of the Republic of Srpska "Dr Vaso Butozan" Banja Luka,

One of the important parameters of honey quality is content of hydroxymethylfurfural (HMF). HMF is a cyclic aldehyde which is formed by dehydration of fructose and glucose in an acid medium, or may be formed in the Maillard reactions. The content of HMF was initially used as an indicator of falsification of honey by adding syrup of invert sugar. However, it was quickly noticed how natural, overheated honeys also have higher content of HMF, the content of these substances has become an indicator of warming and inadequate storage and warehousing of honey. Although, extremely high levels can still be an indicator of adulteration of honey. According to the Regulations on the quality of bee products (Official Gazette of Republic of Srpska, No.14/16), allowed content of HMF is 40mg/kg and the same quantity is required by Codex Standard and European regulations (Codex Alimentarius Commission in 2001, Council Directive 2001/110/EC). Honeys originating from countries or regions with tropical climate and temperatures are allowed to have content of 80 mg/kg. The main goal of this study was to determine the levels of HMF in different types of honey originating from the market of the Republic of Srpska and their compliance with the requirements of quality. The content of HMF was determined by spectrophotometric method by Winkler. We examined 132 samples of honey, and content of HMF was ranged from 0.25 to 757.0 mg/kg. The values of HMF to 10 mg/kg, were found in 84 samples (63.64%) and in 26 samples (19.70%), HMF values ranged from 10 to 40 mg/kg. 16.67% of total samples did not have the required quality of HMF.

Keywords: quality of honey, HMF, falsification



## ISPITIVANJE ANTIMIKROBNE AKTIVNOSTI ETERIČNIH ULJA *Rosmarinus Officinalis* i *Alium sativum* L

Naučni rad

Kalaba Vesna<sup>1</sup> Dragana Kalaba<sup>2</sup>, Milka Stijepić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>JUVeterinarski institut RS "Dr Vaso Butozan" Banja Luka, vesna.kalaba@yahoo.com

<sup>2</sup>Medicinski fakultet-Farmaceutski odsjek, Univerzitet Banja Luka

<sup>3</sup>Visoka medicinska škola Prijedor

### UVOD

Upotreba biljaka i začina u ishrani i liječenju doseže u daleku prošlost i stara je koliko i sam ljudski rod. Koristeći biljke u svakodnevnoj upotrebi, čovjek je postepeno, instinktivno uočavao njihova ljekovita svojstva. Vještina liječenja biljkama razvijala se kod svih naroda na osnovu iskustva stečenog kroz vijekove i sačuvana je kao tradicionalna medicina sve do današnjih dana.

Sve do kraja XVII i početka XIX vijeka gotovo se ništa nije znalo o hemijskom sastavu ljekovitih i začinskih biljaka. Biljke su vrlo složenog hemijskog sastava i zahvaljujući savremenim istraživačkim metodama i savremenoj laboratorijskoj tehnici ljekovite, aromatične i druge korisne biljke sve se detaljnije proučavaju u traganju za novim i boljim lijekovima i ljekovitim sredstvima.

Zahvaljujući radovima mnogih istraživača, danas se sve više govori o antioksidativnom, antimikrobnom, antikancerogenom, antifugalnom, insekticidnom i drugom djelovanju ljekovitih i začinskih biljaka.

Ljekovite i začinske biljke su izvor eteričnih ulja. Eterična ulja su složena, nestabilna, lako isparljiva prirodna jedinjenja jakog mirisa i predstavljaju sekundarne metabolite aromatičnih biljaka. Mogu biti sintetisani u svim biljnim organima, a čuvaju se u sekterornim ćelijama, kanalima, šuplinama, epidermalnim ćelijama ili žlijezdama trihomama (1, 2)

Eterična ulja sadrže različit broj jedinjenja, koja su u većem ili manjem procentu zastupljena u ulju. Osnovne aktivne komponente eteričnih ulja su terpeni, fenilpropeni, flavonoidi, saponini, tanini i druge komponente (3, 4).

Od davnina je poznato da biljke pokazuju različitu antimikrobnu aktivnost (5, 6). Značajnije proučavanje antimikrobnih osobina eteričnih ulja počinje 1928. godine i dokazano je da antimikrobna aktivnost eteričnih ulja često izražajnija od aktivnosti pojedinih komponenti koje su nađene u velikoj količini u ulju (3, 7, 8). Antimikrobna aktivnost eteričnih ulja i njihovih komponenti može varirati od djelomične do potpune inhibicije rasta, tako da eterična ulja ispoljavaju baktericidnu ili bakteriostatsku aktivnost (9, 10).

Brojna naučna istraživanja dokazala su da najjaču antimikrobnu aktivnost pokazuju eterična ulja koja sadrže fenole, alkohole i/ili okside. Prema antimikrobnom djelovanju fenoli su djelotvorniji "in vitro" od alkohola. Najaktivniji fenolni spojevi su timol i karvakol. Po jačini svog djelovanja alkoholi su slični fenolima. Fenoli i alkoholi su djelotvorni protiv bakterija, virusa i gljivica, dok su oksidi po djelovanju jači protiv virusa, a nešto slabiji protiv bakterija. Takođe, ispitivanja su pokazala da alkoholi i fenoli iz eteričnih ulja u preporučenim dozama umištavaju mikroorganizme, a nemaju citotoksično dejstvo na ćelije pa ne štete ljudskom zdravlju. Neka eterična ulja su djelotvornija protiv virusa sa kojima se zvanična medicina teško bori (11, 12, 13)

**Ruzmarin** (*Rosmarinus Officinalis*) je grmolika zimzelena biljka igličastih listova, intenzivnog mirisa i gorkog ukusa. Ime ruzmarin potiče od latinskih riječi ros-rosa i marinus-more. Ruzmarin poboljšava koncentraciju, pamćenje, liječi glavobolju i dosta se koristi u kulinarstvu za aromatiziranje jela (najčešće ribe, ali i drugih jela od mesa i povrća).

Cvjetovi, listovi i grančice ruzmarina sadrže eterična ulja, smolu, tanin, male količine saponina i



gorke materije, a kvalitet zavisi o klimi, tlu na kome raste, vremenu branja i sl. Ruzmarinu se pripisuju mnoga ljekovita svojstva koja su i naučno dokazana. Mnoge studije dokazuju da ulje ruzmarina posjeduje antimikrobna, antioksidativna, antikancerogena svojstva. (15, 17, 18, 19, 20)

Stari Rimljani su u vrijeme velikih zaraza palili grančice ruzmarina jer djeluje protiv bakterija stafilokoka, streptokoka, ešerihije, ali i protiv gljivica (Candida) U tradicionalnoj medicini ruzmarin se koristi već hiljadu godina zbog njegovog sedativnog, diuretskog i antiseptičkog dejstva. Takođe se koristi, kod problema sa ravnotežom, nesvjesticom, za jačanje imunog sistema, poboljšanja funkcija jetre, ali i poboljšanja opšteg stanja organizma. Koristi se kao antispazmolitik kod renalnih kolika i dismenoreje, pomaže kod respiratornih poremećaja jer djeluje opuštajuće na glatku muskulaturu crijeva i dušika, takođe, stimuliše rast kose. (14, 15, 16, 17, 18, 21).

Naučno je dokazano da može spriječiti razvoj raka kože, jer omogućava prirodnu zaštitu kože od štetnog djelovanja ultraljubičastog zračenja. Takođe, je dokazano na eksperimentalnim životinjama da ulje ruzmarina može spriječiti rak debelog crijeva i pluća. Ruzmarin i njegove biološki aktivne komponente, posebno ruzmarinska kiselina imaju terapijski potencijal u liječenju ili prevenciji bronhijalne astme, spazmičkih poremećaja, peptički ulkusa, upalnih bolesti, hepatotoksičnosti, ateroskleroza, ishemijske bolesti srca, katarakte, raka i slabe pokretljivosti spermija snižavanja glukoze u krvi (14, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30,

**Bijeli luk** (*Alium sativum* L.) je višegodišnja biljka visine 25-90 cm. Podzemni izdanak – lukovica može biti prosta ili složena. Proste imaju jedan čen (lukovicu), a složene mogu da imaju od 7 do 30 sitnijih čenova (lukovica) koji su obavijeni sa 3-8 ovojnih listova koji čine zajednički omotač koji se zove tunika.

Bijeli luk spada u grupu jedne od najstarijih gajenih i korištenih biljnih kultura (37)

To je jedan od najčešće korištenih prirodnih lijekova. Postoje mnogobrojni pisani dokazi da se bijeli luk nalazio na spisku gastronomskih i terapijskih receptura starih Egipćana, Vikinga, Rimljana, Kineze, Vavilonaca i mnogih drugih naroda. (38, 39, 45). On je univerzalni narodni začim i jedan od najvažnijih prirodnih preventivnih ljekovitih sredstava koji se koristi u tradicionalnoj medicini za liječenje bolesti srca, bolesti disajnih organa, organa za varenje, kožnih bolesti, crijevnih parazitskih oboljenja, glavobolje, nesvjestice i dr. (33, 43, 44)

Naučni interes za ljekovitost bijelog luka datira od 1858. godine kada je utvrđeno da sprečava rast i razmnožavanje određenih bakterijskih vrsta (36, 37). Antimikrobna, antivirusna, antioksidativna, antifungalna, antiparazitska, antikancerogena antikoagulansna svojstva bijelog luka itekako su poznata (32, 35, 40, 41, 42, 46, 47). Bijeli luk usporava starenje i odlično sredstvo za brzu detoksikaciju od teških metala (48)

Cilj istraživanja je ispitivanje antimikrobne aktivnosti eteričnog ulja bijelog luka i ruzmarina na rast referentnih bakterijskih kultura *E. coli* WDCM 00090, *L. monocytogenes* WDCM 00020, *S. Typhi* WDCM 00030, *S. enterica* WDCM 00030, , *P. aeruginosa* WDCM 00024, *Salmonella* "9" izolata iz mesa živine, *S. epidermidis*, *E. coli*, *Salmonella spp*, *Pseudomonas spp* i *Providencia spp*. izolata iz kliničkog materijala i da se odredi tip njihovog dejstva.

## MATERIJAL I METODA RADA

### Eterično ulje

Eterično ulje ruzmarina i bijelog luka nabavljeno je u komercijalnoj prodaji u biljnoj apoteci.

### Test mikroorganizmi

Za ispitivanje antimikrobne aktivnosti eteričnog ulja bijelog luka i ruzmarina korišćene su referentne kulture *E. coli* WDCM 00090, *L. monocytogenes* WDCM 00020, *S. Typhi* WDCM 00030, *S. enterica* WDCM 00030, *S. epidermidis* WDCM, *P. aeruginosa* WDCM 00024 (BCCM™/LMG BACTERIA COLLECTION, Belgium), *Salmonella* "9" izolata iz mesa živine

Laboratorija za mikrobiologiju hrane, *E. coli*, *Salmonella spp*, *Pseudomonas spp* i *Providencia spp*. izolati iz kliničkog materijala laboratorije za kliničku mikrobiologiju Veterinarskog instituta "Dr Vaso Butozan" Banja Luka. Kulture su zasijane u hranjivom bujonu i inkubirane na 37°C/18h. Petri ploče sa odgovarajućom podlogom (Müller - Hinton agar) su zasijane sa 0,1 ml bakterijske suspenzije čija je koncentracija 10<sup>5</sup>cfu/ml.

### Test metod

Za ispitivanje dejstva eteričnog ulja bijelog luka i ružmarina na inhibiciju rasta testiranih bakterija korišćena je agar difuziona, metoda (49) na čvrstoj sterilnoj hranjivoj podlozi (Müller- Hinton- agar- MHA). Cilindri prečnika 9 mm su postavljeni na površinu čvrste hranjive podloge na koju je prethodno zasijana određena čista bakterijska kultura. U cilindre je mikropipetom nakapano 100 µl određenog eteričnog ulja. Kao kontrola, u cilindar je nakapano 100µl 96% alkohol. Sposobnost rasta i razmnožavanja soja zavisi od njegove osjetljivosti na ispitivano eterično ulje, tako da se oko cilindra formira bistra prozirna zona u kojoj nema rasta mikroorganizama ukoliko efekat postoji. Petri ploče su inkubirane 24h na temperaturi od 37°C

Za eterično ulje bijelog luka i eterično ulje ružmarina urađena su po tri ponavljanja, a rezultati su očitani kao prečnik zone inhibicije rasta i izraženi kao srednja vrijednost u milimetrima.

### Tip djelovanja

Takođe, određivan je i tip djelovanja eteričnog ulja. Da bi se vidjelo da li eterično ulje ima baktericidnu ili bakteriostatičnu moć, sa zona inhibicije je uziman mali komadić agara i dodavan u hranjivi bujon. Inkubacija je vršena na 37°C/24h. Ukoliko je nakon inkubacije došlo do zamućenja bujona, smatra se da je ulje djelovalo bakteriostatično, odnosno ukoliko je nakon inkubacije bujon ostao bistar, dejstvo ulja je baktericidno.

## REZULTATI RADA I DISKUSIJA

U radu je ispitana antimikrobna aktivnost eteričnog ulja ružmarina i bijelog luka na referentne bakterijske kulture i bakterijske kulture izolovane iz hrane i kliničkog materijala. Rezultati koji su dobijeni prikazani su grafički (Slika 1 i Slika2 ).

Iz rezultata prikazanih na Slici 1. zapažamo da je izraženu antimikrobnu aktivnost ispoljilo eterično ulje ružmarina na sve ispitivane bakterijske sojeve, dok je eterično ulje bijelog luka ispoljilo nešto slabiju antimikrobnu aktivnost, u odnosu na ulje ružmarina, prema referentnim bakterijskim sojevima *E. coli*, *P. aeruginos*, *S. enterica*, zatim *Salmonella spp.* i *Pseudomonas spp.* izolovanim iz kliničkog materijala.

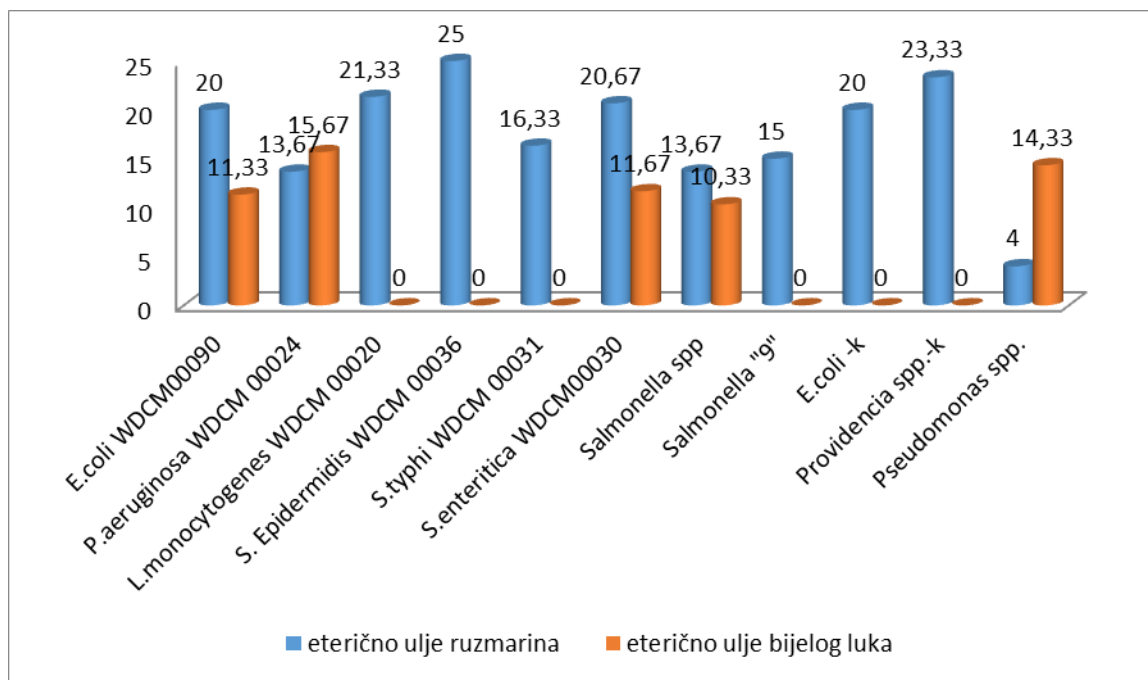
Takođe, eterično ulje bijelog luka nije djelovalo na referentne bakterijske kulture *L. monocytogenes*, *S. epidermidis*, i *S. Typhi*, *Salmonella* „9“- izolat iz hrane i *E. coli* i *Providencia spp.* izolovane iz kliničkog materijala.

Rezultati ovih ispitivanja potvrđuju da postoji razlika u inhibiciji rasta između referentnih bakterijskih sojeva i kliničkih izolata kod oba ispitivana eterična ulja.

Potpuno odsustvo i nešto slabije dejstvo eteričnog ulja bijelog luka može da se objasni i različitom rastvorljivošću eteričnih ulja i njihovih komponenti. Hidrofobnost je važna karakteristika eteričnih ulja, jer povećava propustljivost ćelijske membrane bakterije i omogućava lakši prolazak komponenata u njen lipidni sloj. Promjena propustljivosti ćelijske membrane obično je praćena gubitkom osmotske kontrole ćelije, što se smatra osnovnim principom antimikrobnog djelovanja eteričnog ulja (52, 56). Upravo, zbog različite rastvorljivosti antimikrobnih komponenti u vodi primjenjuju se različite metode ispitivanja antimikrobne aktivnosti. Kako smo u radu koristili disk difuzionu metodu, koja u potpunosti zavisi od hidrofobnosti aktivnih komponenti i njihove difuzije kroz agar, rezultate koje smo dobili za eterično ulje bijelog luka možemo opravdati činjenicom da

se radilo sa čistim eteričnom ulju, koje je slabo difundovalo u agar (9, 58).

Mnoge studije govore o snažnom antimikrobnom, antivirusnom, antiparazitskom, antifugalnom, insekticidnom i dr. djelovanju eteričnih ulja, ali da jačina, odnosno da svojstva u velikoj mjeri zavise od vrste i starosti biljke, perioda branja, geografskog porijekla, načina ekstrakcije, hemijskog sastava, odnosno zastupljenosti pojedinih komponenti (50, 51, 53). Kako su eterična ulja lako isparljiva, osjetljiva na dejstvo svjetlosti i to može biti jedan od razloga za njihovo slabije djelovanje ukoliko nisu na propisan način čuvana i skladištena. U cilju utvrđivanja i određivanja antimikrobne aktivnosti eteričnih ulja urađene su mnoge studije koje su potvrdile bolje dejstvo eteričnih ulja na gram pozitivne bakterije nego na gram negativne.

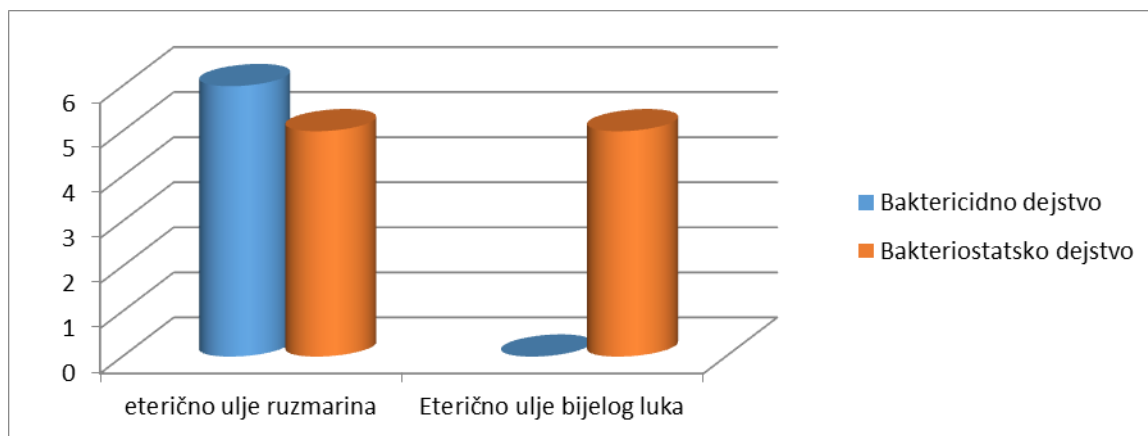


Slika1. Grafički prikaz zone inhibicije rasta testiranih mikroorganizama ostvarene sa eteričnim uljem ruzmarina i bijelog luka (zona inhibicije u mm)

Manja osjetljivost gram negativnih bakterija se objašnjava razlikom u građi ćelijskog zida koji ograničava difuziju hidrofobnih jedinjenja kroz lipopolisaharidni omotač. Pošto se eterična ulja sastoje od velikog broja hemijskih komponenti i njihovo antimikrobno dejstvo je različito. (54, 55). Rezultati ovog istraživanja podržavaju mišljenja i tvrdnje drugih istraživača, da je bitnije proučiti djelovanje eteričnog ulja, nego njegove pojedinačne komponente (57)

Antimikrobna aktivnost eteričnih ulja i njihovih komponenti može varirati od djelimične do potpune inhibicije rasta bakterije, tako da eterična ulja ispoljavaju bakteriostatsku ili baktericidnu aktivnost.

Eterično ulje ruzmarina pokazalo je jako baktericidno dejstvo prema referentnim kulturama *E. coli*, *L. monocytogenes*, *S.Typhi*, *P.aeruginosa* 4, i kliničkim izolatima *E. coli* i *Providencia* spp, dok je bakteriostatski djelovalo prema *Pseudomonas* spp., *Salmonella* spp., izolovanim iz kliničkog materijala, *Salmonella* "9", izolovanoj iz hrane i referentnim kulturama *S. enterica* i *S. epidermidis*



Slika 2. Grafički prikaz baktericidnog i bakteriostatskog djelovanja eteričnog ulja ruzmarina i bijelog luka na ispitivane mikroorganizme

Eterično ulje bijelog luka ispoljilo je bakteriostatsko dejstvo prema referentnim bakterijskim kulturama *E. coli*, *P. aeruginos*, *S. enterica*, i bakterijama *Salmonella* spp. i *Pseudomonas* spp. izolovanim iz kliničkog materijala.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da je eterično ulje ruzmarina pokazalo jak antimikrobni i baktericidni efekat na ispitivane mikroorganizme, dok je eterično ulje bijelog luka pokazalo nešto slabiju antimikrobnu aktivnost i bakteriostatski efekat. Takođe možemo ukazati na razliku u antimikrobnoj aktivnosti eteričnih ulja zavisno od patogena ali i vrste i koncentracije eteričnog ulja.

Ovaj rad predstavlja samo mali uvod u buduća klinička i laboratorijska istraživanja i podstrek vraćanju primjene biljnih preparata u preventivne i terapijske svrhe protiv različitih infektivnih oboljenja izazvanih ispitivanim patogenima, ali i za primjenu u prehrambenoj industriji kao dodatak hrani i dobri konzervansi.

## LITERATURA

1. Masotti, V., Juteau, F. Bassiere, J Viano J., (2003): Seasonal and phonological variations of the essential oil from the narrow endemic species *Artemisia Mollinieri* and its biological activities- *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 51\_7115-7121
2. Svoboda, K. P. A Inglis, J. Hampson, B. Galambosi, Y. Asakawa, (1998): *Flav.fragr.J.13*, 367
3. Bakkali, F., Averbeck, S., Averbeck, D., Idaomar, M. (2008): Biological effects of essential oils– a review, *Food and chemical toxicology* , vol. 46, 446 – 475
4. Hyldgaard M. , Mygind T., Meyer R. L. (2012): Essential oils in food preservation: mode of action, synergies, and interactions with food matrix components. *Front. Microbio.* Vol. 3(12). doi: 10.3389/fmicb.00012.
5. Beuchat, L. R. Brackett, R. W., Doyle, M. P (1994): Antimicrobials occurring naturally in foods *Food Tecnol.* 43:134-142
6. Brochardt ., J.Weyse D. Sheaffer C Kauppi K. Fulcher, GEhlke., N. Biesboer, D Bey R. (2008): Antimicrobial activity of native and naturalized plants of Minnesota and Wisconsin *Journal of Medicinal Plants Research* 2 (5): 98-110

7. Burt S. (2004): Essential oils: their antibacterial properties and potential applications in foods—a review, *International journal of food microbiology*, vol. 94, 223-253
8. Stojković, D., Glamočlija, J., Ćirić, A., Nikolić, M., Ristić, M., Šiljegović, J., Soković, M. (2013): Investigation on antibacterial synergism of *Origanum vulgare* and *Thymus vulgaris* essential oils. *Archives of biological sciences*, vol. 65 (2): 639-643. 27.
9. Griffin, S.G. Wyllie, J. L. Markham, D. N. (1999): Leach, The role of structure and molecular properties of terpenoids in determining their antimicrobial activity, *Flavour Frag. J.* 14; 322–332
10. *Clinical and Experimental Hypertension*, vol. 32,1,pp 13-20, (2010)
11. Tkachenko, K.G., V.G.Platonov, I.F.Satsyperova(1995): *Rastitel'nye Resursy* 31,9 clin.and Exp. (2010) *Hipertencion* 32
12. B. Galambosi, S. G. Svoboda, J. B. Hampson, Y. Asakawa (1999) *Agronomical and phytochemical investigation of Pycnanthemum spp in Finland Z. Arzn. Gew. Pfl* (1999), 4, 19-23
13. F. Delgado, R. R. Carvalho, A. C. Nogueira, A. P. Mattos, L. H. Figuirido, S. H. Oliveira I. Chahoud, F. J.Paumgarten, (1995): *Food Chem. Toksicol* 31,
14. Al- Sereiti MR, Abu-Amer KM, sen P (1999): Pharmacology of rosemary (*Rosmarinus officinalis* Linn.) and its therapeutic potentials.*Indian J Exp Biol.* 37(2):124-30
15. Boyle, W., (1991.): *Official Herbs: Botanical Substances in the United States Pharmacopoeias 1820-1990*. East Palestine, Ohio: Buckey Naturopathic Press. Cited In: *German Commission E Monograph*, 2000.
16. Bown.,D., (1995.): *Encyclopaedia of Herbs and Their uses*. New York: DK Publishing, Inc., p.343. Cited In: *German Commission E Monograph*, 2000
17. Karnick, C.R., (1994.): *Pharmacopoeial Standards of Herbal Plants*. Delhi, India: Sri Satguru Publications, Vol. 2, p. 112. Cited In : *German Commission E Monograph*, 2000
18. Grieve, M., (1979.): *A Modern Herbal*. New York: Dover Publications, Inc. Cited In: *German Commission E Monograph*, 2000
19. Moreno S., Schever T., Romano CS, Vojnov AA (2006): Antioxidant and antimicrobial activities of rosemary extracts linked to their polyphenol composition. *US National Library of Medicine National Institutes of Health* 40(2):223-31
20. Singletary, K.W. and Nelshopen, J.M., (1991.) Inhibition of 7,12-dimethylbenz[a]anthracene (DMBA)-induced mammary tumorigenesis and of in vivo formation of mammary DMBA-DNA adducts by rosemary extract. *Cancer Lett.*60, 169-175
21. Leung, A.Y. and Foster, S., (1996.): *Encyclopedia of Common Natural Ingredients Used in Food, Drugs, and Cosmetics*, 2ndEd. New York: John Wiley & Sons, Inc. Cited In: *German Commission E Monograph*, 2000
22. Amagase, H., Sakamoto, K. Segal, E. and Milner, J.A., (1996.): Dietary rosemary suppresses 7,12- dimethylbenz(a)anthracene binding to rat mammary cell DNA. *J. Nutr.*126, 1475-1480
23. Chen, Q., Shi, H and Ho, C.T., (1992): Effects of rosemary extracts and major constituents on lipid oxidation and soybean lipoxygenase activity. *J. Am. Oil chem Soc* 69. 999-1002
24. Huang, M.-T., Ho, C.-T., Cheng, S.-J., Laskin, J.D ., Stauber, K., Georgiadis, C. and Conney, A.H., (1989.): Inhibitory effect of an extract of leaves of *Rosmarinus officinalis* L. on tumour promotion by 12-O-tetradecanoyl-phorbol-13-acetate on mouse skin . *Proc. Am. Assoc. Cancer Res.*30, 180 [Abstract No. 714].
25. Offord, E.A., Macé, K., Avanti, O. and Pfeiffer, A.M.A., (1997.): Mechanisms involved in the chemoprotective effects of rosemary extract studied in human liver and bronchial cells. *Cancer Lett.* 114, 275-281.
26. Ozcan Musa (2005): Antioxidant activity of rosemary (*Rosemarinus officinalis* L.)extract on natural olive and sesame oils *Geasas y Aceites* Vol 50.Fasc. 5 (1999). 355-358)

27. Ho, C.-T., Ferraro, T., Chen, Q., Rosen, R.T. and Huang, M.-T., (1994.): Phytochemicals in teas and rosemary and their cancer-preventive properties. In: Ho, C.-T., ed., Food Phytochemicals for Cancer Prevention. II: Teas, spices, and Herbs, Washington, DC; American Chemical Society (ACS), ACS Symposium Series 547, pp. 2-19 Use of rosemary extracts as a food additive The EFSA Journal (2008) 721, 26-29
28. Parcival, M.D.: (1991) Human 5-lipoxygenase contains an essential iron J. Biol. Chem. 266, 10058-10061
29. Singletary, K.W., 1996. Rosemary extract and carnosol stimulate rat liver glutathione-S-transferase and quinone reductase activities. Cancer Lett. 100, 139-144.
30. Tawfiq N., Wanigatunga, S., Heaney, R.K., Musk, S.R., Williamson, G. and Fenwick G.R., (1994) Induction of the anti-carcinogenic enzyme quinone reductase by food extracts using murine hepatoma cells. Eur. J. Cancer Pre. 3, 285-292.
31. Takeli, A., Celik, L., Kutlu, H.R., Gorgulu, M. (2006): Effect of dietary supplemental plant extracts on performance, carcass characteristics, digestive system development, intestinal microflora and some blood parameters of broiler chicks XII EPC, Verona, Italy
32. Ankri S, Mirelman D. (1999): Antimicrobial properties of allicin from garlic. Microbes Infect ; 1(2):125-9
33. Ayaz E, Alpsoy HC. (2007): Garlic (*Allium sativum*) and traditional medicine. Türkiye Parazit Derg; 31(2):145-9. 103
34. Amagase H, Petesch BL, Matsuura H, Kasuga S, Itakura Y. (2001): Intake of garlic and its bioactive components. J Nutr; 131(3s):955S-62S
35. Edwards QT, Colquist S, Maradieu A. (2005): What's cooking with garlic: is this complementary and alternative medicine for hypertension? J Am Acad Nurse Pract ; 17(9):381-5.
36. Houshmand B, Mahjour F, Dianat O. (2013): Antibacterial effect of different concentrations of garlic (*Allium sativum*) extract on dental plaque bacteria. Indian J Dent Res, 24(1):71-5.
37. Lanzotti, V. (2006): The analysis of onion and garlic. J Chromatogr A; 1112: 3 - 22.
38. Kovačević N. (2002): Osnovi farmakognozije. Beograd: Srpska školska knjiga, NBS;. str. 186-8.
39. Rivlin R. S. (2001): Historical perspective on the use of garlic. J Nutr; 131 (3s):951S -4S.
40. Ross Z M, O'Gara E A, Hill DJ, Sleightholme HV, Maslin DJ. (2001): Antimicrobial properties of garlic oil against human enteric bacteria: evaluation of methodologies and comparisons with garlic oil sulfides and garlic powder. Appl Environ Microbiol ; 67(1):475-80.
41. Ruddock PS, Liao M, Foster BC, Lawson L, Arnason JT, Dillon JA. (2005): Garlic natural health products exhibit variable constituent levels and antimicrobial activity against *Neisseria gonorrhoeae*, *Staphylococcus aureus* and *Enterococcus faecalis*. Phytother Res; 19(4):327-34
42. Borek C. (2001): Antioxidant health effects of aged garlic extract. J Nutr; 131(3s):1010S-5S.
43. Goncagul G, Ayaz E. (2010): Antimicrobial effect of garlic (*Allium sativum*). Recent Pat Antiinfect Drug Discov ; 5(1):91-3.
44. Tucakov J. (2010) Lečenje biljem, Beograd, rad;
45. Wheelwright E. G. (1997) : Medicinal Plants and Their History. New York: Dover Pub;
46. Thomson M, Ali M. (2003) Garlic [*Allium sativum*]: a review of its potential use as an anticancer agent. Curr Cancer Drug Targets; 3(1):67-81.
47. Sobenin IA, Andrianova IV, Fomchenkov IV, Gorchakova TV, Orekhov AN. (2009) Time released garlic powder tablets lower systolic and diastolic blood pressure in men with mild and moderate arterial hypertension. Hypertens Res ; 32(6):433-7.
48. Merilenn, L. (2001): Effect of garlic on blood lipids in patients with coronary heart disease

- Am. J. Clin. Nutr. 34:2100-2103
49. Kirby-Bauer A(1996): Antimicrobial sensitivity testing by agar diffusion method. J Clin Pathol, 44:493
  50. Akintobi OA, Nwanze JC, Ogele JO, Idowu AA, Onianwa O, Okonko IO (2013): Antimicrobial Activity of *Allium sativum* (Garlic) Extract against Some Selecte Pathogenic Bacteria Nature and Science;11(1) <http://www.sciencepub.net/nature>
  51. Iwalokun, B.A. , A. Ogunledun, D.O. Ogbolu, S.B. Bamiro, and J. Jimi-Omojola (2004):*In Vitro* Antimicrobial Properties of Aqueous Garlic Extract Against Multidrug-Resistant Bacteria and *Candida* Species from Nigeria *J Med Food* 7 (3) , 327-333
  52. Bajpai, V.K.Baek, K.H. kang, S.C. (2012): Control of Salmonella in food by using essential oils: A review, food Research International, vol. 45. 722-734
  53. Deresse Daka (2011): Antibacterial effect of garlic (*Allium sativum*) on *Staphylococcus aureus*: An *in vitro* study African Journal of Biotechnology Vol. 10 (4), pp. 666-669, 24 January, Available online at <http://www.academicjournals.org/AJB> Academic Journals
  54. Ipek, E., H Zeytinoglu, S Okay, B.A Tuylu, M Kurkcuoglu, K.H.C Baser, (2005): Genotoxicity and antigenotoxicity of Oroganum oil and carvacrol evaluated by Ames Salmonella/microsomal test, Food Chem. 93 551-556
  55. H.M.A. Cavanagh, J.M. Wilkinson,(2005): Lavender essential oil: a review, Aust.Infec. Control 10; 35-37
  56. J.,Sikkema, J. A. M. De Bont, B. Poolman (1994): Interaction of cyclic hydrocarbons with biological membranes, J.Biol. Chem 269 8022-8028
  57. K.Cal (2006): Skin penetration of terpenes from essential oils and topical vehicles, Planta Med. 72 311-316
  58. Kalaba Vesna, D. Kasagić B.Golić (2015) Antimikrobna svojstva bijelog luka ( *Allium sativum* ) Veterinarski žurnal Republike Srpske,Banja Luka, vol XV, br 1, pp 55-69,
  59. “Morska rosa” (2011.) [www.bosnic.com](http://www.bosnic.com),
  60. Stribor Marković (2011.) “Biljna ljekarna”, [www.vasezdravlje.com](http://www.vasezdravlje.com),
  61. “Začini i začinsko bilje”, (2011) [recipeci.com](http://recipeci.com)

## INVESTIGATION OF ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF ESSENTIAL OILS *Rosmarinus officinalis* and *Alium sativum* L

Kalaba Vesna<sup>1</sup>, Milka Stijepić<sup>2</sup>, Dragana Kalaba<sup>3</sup>

<sup>1</sup>PI Veterinary Institute of the Republic of Srpska "Dr Vaso Butozan" Banja Luka Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina, vesna.kalaba@yahoo.com

<sup>2</sup>Faculty of Medicine-Department of Pharmacy, Banja Luka, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

<sup>3</sup> Stijepić Milka, School of Applied Medical Science, Prijedor

It is well known that essential plant oils possess antimicrobial activity against a broad spectrum of bacteria. Therefore, the purpose of this study was to determine the antimicrobial properties of essential oils of rosemary (*Rosmarinus officinalis*) and garlic (*Alium sativum* L). Preliminary research, disk-diffusion method, demonstrated antimicrobial activity of essential oils of rosemary, on growth of reference cultures of microorganisms: *Escherichia coli* WDCMA 00090, 00020 WDCMA *Listeria monocytogenes*, *Salmonella Typhi* WDCMA 00030, *Salmonella enterica* WDCMA 00030, *Staphylococcus epidermidis* WDCMA, *Pseudomonas aeruginosa* WDCMA 00024, *Salmonella* "9" isolates from poultry meat, *Escherichia coli*, *Salmonella* spp, *Pseudomonas* spp and *Providencia* spp. obtained from clinical material, and essential oil of garlic on the growth of *Escherichia coli* WDCMA 00090, *Salmonella enterica* WDCMA 00030, 00024 WDCMA, *Pseudomonas aeruginosa*, *Salmonella* spp, *Pseudomonas* spp. It is also determined a specific type of action of the tested oils.

Keywords: *Rosmarinus officinalis*, *Alium sativum* L, antimicrobial properties



## ISPITIVANJE KVALITETA NOVOG PREHRAMBENOG PROIZVODA - SLANIH ŠTAPIĆA SA MAKOM

Naučni rad

Ladislav Vasilišin<sup>1</sup>, Nataša Lakić-Karalić<sup>1</sup>, Slavica Grujić<sup>\*1</sup>, Milica Čolović<sup>1</sup>, Danica Savanović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina, \*e-mail: grujicstavica@yahoo.com

Slani štapići su konditorski proizvodi, različite debljine, veličine, slanosti, sa ili bez dodataka. Kreiranje novih proizvoda može obezbjediti konkurentan status na tržištu. Mak je sastojak različitih prehrambenih proizvoda, zbog prijatne arome i nutritivnog kvaliteta. Ispitivanje kvaliteta novog proizvoda, slanih štapića sa makom, bio je cilj ovog istraživanja. Definisan je sastav proizvoda, tehnološki proces proizvodnje, ispitana je mikrobiološka ispravnost i hemijski sastav proizvoda. Napravljeno je uputstvo za kvantitativnu deskriptivnu senzornu ocjenu kvaliteta novog proizvoda, koju je realizovalo 10 kvalifikovanih ocjenjivača, ocjenama od 5 bodova (svojtven kvalitet) do 1 bod (neprihvatljiv). Mikrobiološka kontrola pokazala je da proizvod ima odgovarajući kvalitet i da je bezbjedan za konzumiranje. Hemijskim analizama gotovog proizvoda ustanovljen je sadržaj masti (10.20%), vode (3.59 %), pepela (4.51%), NaCl (2.86%), NaOH (0.42%), koji su u saglasnosti sa propisanim vrijednostima. Deskriptivnom senzornom ocjenom kvaliteta 2 uzoraka štapića sa makom ustanovljeno je da oni imaju visok nivo kvaliteta (srednja ocjena 4.67); odgovarajući oblik, dužinu i debljinu na presjeku (4.65 bodova); boju (4.87 bodova); krckavu teksturu (4.65 bodova); pun, harmoničan ukus (4.60 bodova); prijatan miris i aromu (4.62 boda), da nema statistički značajne razlike ( $p > 0.05$ ) između analiziranih uzoraka i da su obezbjeđeni uslovi za organizovanje industrijske proizvodnje i stavljanje proizvoda na tržište.

Ključne riječi: slani štapići sa makom, novi proizvod, mikrobiološki, hemijski i senzorni kvalitet

### UVOD

Konditorske proizvode slatkog ili slanog ukusa, rado konzumiraju potrošači različite starosne dobi, a izbor zavisi od individualnih želja ili navika. Slani štapići se proizvode kao konditorski proizvodi različite debljine, veličine ili slanosti, kao klasični slani štapići, slani štapići sa dodacima maka, kima, susama ili nekih drugih začina, štapići punjeni kikirijem ili nekom drugom vrstom nadjeva. Raznovrsna ponuda proizvoda na tržištu stvorila je potrebu za kreiranjem novih proizvoda visokog nivoa kvaliteta, ali drugačiji, kako bi mogli obezbjediti konkurentan status na tržištu. U toku razvoja novih proizvoda neophodno je uvažavanje principa pravilne ishrane, a ideje za parametre kvaliteta proizvoda mogu se identifikovati u navikama, potebama i željama ciljne grupe potrošača [1].

Bijni materijali su važan izvor hrane, a često i ljekovitih materija u ishrani ljudi. Nova saznanja o nutritivnom sastavu hrane i uticaju biološki aktivnih komponenti na poboljšanje oštećenog zdravstvenog stanja organizma čovjeka, sprečavanju ili liječenju oboljenja, uticala su na povećano interesovanje i naučnoistraživački rad usmjeren prema razvoju novih proizvoda koji će imati poboljšan nutritivni kvalitet i funkcionalna svojstva u poređenju sa klasičnim proizvodima. U izradi pekarskih i poslastičarskih proizvoda aktuelno je kreiranje proizvoda sa rastvorljivim i nerastvorljivim nutritivnim vlaknima različitog porijekla, oligosaharidima, fenolnim sastojcima ili nekim drugim bioaktivnim sastojcima, peptidima, inhibitorima enzima, proizvoda napravljenih od različitih

kombinacija i/ili uz dodatak integralnih zrna žitarica [2-4], sa smanjenim sadržajem masti i kombinovanjem sa nekim jestivim dijelovima voća, povrća i drugih sastojaka [5-9], s tim da novi proizvod mora imati i odgovarajući senzorni kvalitet, da bi postigao zadovoljavajući status na tržištu [1, 10]. Zbog prijatne arome, ali i nutritivnog kvaliteta, specifične biljne vrste i samoniklo jestivo bilje, njihovi plodovi ili sjemenke imaju dugogodišnju tradiciju upotrebe u u pripremanju hrane i ishrani ljudi [11, 12]. Mak je jednogodišnja biljka koja može imati ružičaste, bijele, žute, narandžaste, crvene ili ljubičaste cvjetove. Unutar zrele glavice maka nalazi se nekoliko odjeljaka koji sadrže stotine sićušnih sivo-plavih sjemenki bubrežastog oblika. Sušeno sjeme maka koristi se kao sastojak za proizvodnju brojnih prehrambenih proizvoda zbog prijatne arome, hrskave teksture i specifičnog nutritivnog kvaliteta.

Da bi se obezbjedio standardan ujednačen kvalitet i konkurentan status prehrambenih proizvoda koji se nude na tržištu, u toku razvoja proizvoda pravi se veliki broj probnih uzoraka, kako bi se odabrala vrsta i količina sastojaka, odredio njihov optimalan odnos i parametri tehnološkog procesa proizvodnje [9, 13-17]. Svaki prehrambeni proizvod ima jedno ili više senzornih svojstava koja ga čine različitim od ostalih, ali istovremeno i posebno primamljivim za neke potrošače. U prehrambenoj industriji, deskriptivna analiza omogućava ispitivanje i upoređivanje kvaliteta bitnih senzornih svojstava proizvoda, što je posebno važno u toku razvoja novih ili poboljšanja kvaliteta postojećih proizvoda, u svakodnevnoj kontroli kvaliteta, kao i u toku skladištenja i određivanja roka trajanja proizvoda [14].

Grickalice su proizvodi čije je konzumiranje često povezano sa pozitivnim asocijacijama, prijatnim ambijentom, druženjem i zadovoljstvom, utiskom koji nastaje u toku grickanja, hrskanja ili krckanja kreka, dopunjenim prijatnim ukusom i aromatskim komponentama koje mame na novi zalogaj. **Ovaj rad imao je za cilj da se ispita kvalitet novog proizvoda - slanah štapića sa makom**, pa su testirane postavljene (nulta i alternativna) hipoteze za nivo značajnosti  $\alpha=0.05$ , kako slijedi. **H<sub>0</sub>**: Senzorni kvalitet analiziranih uzoraka A i B slanah štapića sa makom je ujednačen. **H<sub>1</sub>**: Senzorni kvalitet analiziranih uzoraka A i B slanah štapića sa makom je različit.

## MATERIJAL I METODE RADA

Da bi se ispitao kvalitet novog proizvoda, slanah štapića sa makom, potrebno je definisati sastav proizvoda, dati opis tehnološkog procesa proizvodnje, ispitati kvalitet i bezbjednost proizvoda za konzumiranje. Za proizvodnju slanah štapića sa makom u industrijskim uslovima koristi se: pšenično brašno tip 500, voda, palmina biljna mast, kukuruzni škrob, kuhinjska so, svježi kvasac, mak, invertni sirup, emulgatori mono and digliceridi masnih kiselina (E471), sredstvo za narastanje amonijum bikarbonat (E 503ii).

**Hemijskim analizama** gotovog proizvoda, slanah štapića sa makom, ustanovljen je sadržaj masti (Metoda po Soxhlet-u), vode (sušenjem na 105°C), pepela (direktnim spaljivanjem na 550°C), NaCl (metoda po Mohr-u.), NaOH (titracijom sa standardnim rastvorom HCl). Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost 3 mjerenja. Da bi se ispitala usaglašenost kvaliteta proizvoda, dobivene vrijednosti su upoređivane sa propisanim u Pravilniku o keksima i proizvodima srodnim keksima [18].

**Mikrobiološkom kontrolom** ispituje se bezbjedost proizvoda za konzumiranje, a realizovana je prema proceduri propisanoj Pravilnikom o mikrobiološkim kriterijima za hranu [19].

Da bi se izvršila **deskriptivna senzorna ocjena** kvaliteta uzoraka novog proizvoda, u skladu sa

propisanim procedurama [20-24] napravljen je ocjenjivački list za kvantitativnu deskriptivnu senzornu ocjenu kvaliteta slanih štapića sa makom.

Za senzornu analizu je angažovano 10 kvalifikovanih ocjenjivača koji su odabrani prema standardnim procedurama [25], studenti 4. godine Biotehnološko prehrambenog studijskog programa na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci. Ocjenjivači su dodatno uvježbani za analizu kreker – štapića, a radili su individualno, podjeljeni u dvije grupe od po pet ocjenjivača. Uzorcima štapića su dodjeljene oznake A i B, a ocjenjivačima su servirani označeni različitim trocifrenim šiframa. Svaki ocjenjivač je odvojeno analizirao prvo A-uzorak, a kada se ukloni ispitivani uzorak dostavljen je B-uzorak štapića sa makom. Servirano je po ~10 štapića/posudi, s tim da ocjenjivači nisu znali da se radi o proizvodu iz istog proizvodnog programa. Ocjenjivačima je na radno mjesto dostavljen ocjenjivački list, olovka, bijela salveta, a u staklenim bezbojnim čašama voda za piće sobne temperature za regeneraciju čula, i posuda za ispljuvak, pošto nije dozvoljeno gutanje uzoraka u toku senzorne analize.

Razvoj novog proizvoda realizovan je u industrijskim uslovima u Proizvođačkom društvu registrovanom u Republici Srpskoj (BA), koje ima višegodišnju tradiciju industrijske proizvodnje konditorskih proizvoda, posjeduje odgovarajuće tehnološke linije većeg kapaciteta za proizvodnju i pakovanje.

Ispitivanje kvaliteta novog proizvoda realizovano je u Laboratoriji za analizu namirnica, a senzorna analiza u Laboratoriji za senzornu analizu namirnica na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, koja ispunjava uslove propisane standardom ISO 8589:2007 [26].

Izvršena je **deskriptivna statistička analiza** rezultata senzorne analize odabranih svojstava novog proizvoda, slanih štapića sa makom, a rezultati su predstavljeni kao srednje vrijednosti  $\pm$  standardna devijacija (SD). Osim toga, ocjene kvaliteta odabranih senzornih svojstava štapića sa makom **statistički su analizirane i upoređene** primjenom analize varijanse sa jednim faktorom varijabiliteta (ANOVA) i t-testom za jednakosti aritmetičkih sredina dva skupa za nivo značajnosti  $\alpha=0.05$  [27].

## REZULTATI I DISKUSIJA

Ispitivanja na tržištu su ukazala na veoma izraženo interesovanju potrošača za nove prehrambene proizvode, koji moraju imati odgovarajući kvalitet, senzorna svojstva, i da su bezbjedni za konzumiranje. Isto tako, svaka vrsta ili kategorija proizvoda ima svoje mjesto na tržištu i kupce koji ih vole i žele konzumirati. Taj stav odnosi se i na pekarske proizvode poboljšanog nutritivnog kvaliteta [1, 28-31]. Razvoj novih proizvoda uz uvažavanje identifikovanih potreba potrošača na ciljnom tržištu, proizvođačima u prehrambenoj industriji može obezbjediti konkurentan status i bolju poziciju tržištu [10, 13, 32, 33]. Slani štapići su konditorski proizvodi koji se mogu razlikovati u debljini, veličini, slanosti, a mogu bit sa ili bez dodatnih sastojaka koji im daju specifičan kvalitet. Ovaj rad imao je za cilj da se ispita kvalitet novog konditorskog proizvoda - slanih štapića sa makom, koji im svojim biološki aktivnim komponentama daje dodatnu nutritivnu vrijednost. Štapići su kreirani kao novi proizvodi u okviru proizvodnog preduzeća, kako bi se proširila njihova ponuda i asortiman.

Zbog prijatne arome i nutritivnog kvaliteta, mak se često koristi kako sastojak različitih prehrambenih proizvoda, napravljenih u domaćinstvu, ugostiteljskim objektima, zanatskim ili industrijskim uslovima proizvodnje. To je bila osnova za kreiranje novog proizvoda sa makom i ispitivanje kvaliteta. U toku razvoja proizvoda dostignut je odgovarajući kvalitet slanih štapića sa

makom, čime su stvoreni uslovi da se definiše sastav proizvoda, tehnološki proces proizvodnje i parametri bitni za upravljanje procesom.

Kvalitet gotovog proizvoda, kao i stabilnost tijesta u toku zamjesa i oblikovanja proizvoda zavisi od kvaliteta brašna, kao osnovne sirovine, ali i od vrste i količine ostalih sastojaka neophodnih za postizanje željenog kvaliteta proizvoda. Tehnološki proces proizvodnje slanih štapića sa makom sastoji se od pripremanja i mjerenja sastojaka, u količinama propisanim recepturom proizvođača, zamjesa tijesta (temperatura 30°C), fermentacija, oblikovanja i sječenja tijesta u industrijskim uslovima, pri čemu se formiraju štapići odgovarajućeg propisanog oblika i dimenzija (promjer 3 mm, dužina 110–120 mm). Štapići se zajedno sa pokretnom trakom potapaju u rastvor NaOH koncentracije 1.2%, koji će u reakciji sa skrobom i bjelančevinama iz tijesta omogućiti formiranje žućkaste boje, a nakon pečenja crvenkasto smeđe boje i sjaj površine štapića. Nakon toga slijedi pečenje u tunelskoj peći sa kontinuiranim tokom, prenosom proizvoda beskonačnom trakom. Propisano je vrijeme i temperatura pečenja, hlađenje 4-6 min u toku transporta do linije za pakovanje proizvoda u kesice (45g štapića/kesici). Kesice se formiraju od lakiranog celofana koji je prevučen slojem polietilena, čime su obezbjeđeni higijenski uslovi čuvanja na sobnoj temperaturi, zaštitu od uticaja svjetlosti ili vlage i usporavanje fizičko-hemijskih reakcija, odnosno stabilnost kvaliteta, a posebno hrskavosti proizvoda, ukusa i arome u predviđenom roku trajanja.

Kako bi se obezbjedili dokazi o ispunjenosti zahtjeva u pogledu kvaliteta novog proizvoda, u ovom radu daje se pregled rezultata ispitivanja hemijskog sastava, mikrobiološke ispravnosti i kvantitativne deskriptivne senzorna analize slanih štapića sa makom. **Hemijskim analizama** štapića ustanovljen je sadržaj masti (10.20%), vode (3.59 %), pepela (4.51%), NaCl (2.86%), NaOH (0.42%), koji su u skladu sa propisanim vrijednostima [18].

**Mikrobiološka kontrola kvaliteta prehrambenih** proizvoda treba da pokaže i dokaže da je proizvod bezbjedan za konzumiranje i da su u toku proizvodnje ispunjeni uslovi propisani odgovarajućim Pravilnikom o higijeni hrane [34], Pravilnikom o sadržaju i sprovođenju opštih i specifičnih uslova higijene hrane [35], Pravilnikom o mikrobiološkim kriterijima za hranu [19]. Ovi zakonski propisi moraju biti sposobni da obezbjede zaštitu zdravlja potrošača, ali i dovoljno fleksibilni za primjenu u različitim sistemima proizvodnje hrane. Ipak, oni sami po sebi nisu dovoljni, dok se ne usvoje i primjene u praksi. Mikrobiološka kontrola kvaliteta slanih štapića sa makom za prisustvo *Salmonella* [37], *plijesni i kvasaca* [38], *Enterobacteriaceae* [39] i *Bacillus cereus* [40], pokazala je da proizvod ispunjavaju propisane standarde mikrobiološkog kvaliteta i da je bezbjedan za konzumiranje.

ISO 22000 je paket standarda [36] koji definiše opšte zahteve za zdravstvenu bezbednost hrane u lancu hrane, a svaki standard u tom paketu je namijenjen određenom aspektu upravljanja bezbjednošću hrane. Mikrobiološki kriteriji se koriste kao sredstvo za kontrolu primjene propisa o higijeni, dobre proizvođačke prakse i HACCP principa u proizvodnji hrane. Propisani su odgovarajućim ISO standardima, na osnovu otsustva, prisustva ili broja mikroorganizama (izraženo na jedinicu mase, volumena ili pakovanja posmatranog proizvoda), koji mogu uzrokovati kvarenje hrane, mikroorganizama indikatora (ne)higijenskih uslova u proizvodnji hrane i patogenih mikroorganizama koji mogu uzrokovati trovanja hranom.

**Deskriptivna senzorna ocjena kvaliteta** hrane predstavlja identifikovanje i kvantitativno mjerenje intenziteta senzornih nadražaja i upoređivanje sa uspostavljenim standardima kvaliteta. Izradom senzornog profila prehrambenog proizvoda dobija se detaljan opis odabranih senzornih svojstava (atributa) proizvoda pomoću odgovarajućih deskriptora. Svaki proizvod se može okarakterisati pomoću nekoliko odabranih senzornih svojstava, izgleda, boje, ukusa, arome, viskoziteta ili teksture [14]. Objedinjavanjem svih utisaka o senzornom kvalitetu proizvoda, u toku deskriptivne analize se

formira utisak o kvalitetu proizvoda kao cjeline, a rezultati se mogu koristiti za definisanje i kontrolu senzornog kvaliteta, važnog za proizvođače i potrošače, jer direktno utiče na status proizvoda na tržištu i prodaju.

Da bi se izvršila kvantitativna deskriptivna senzorna ocjena kvaliteta uzoraka novog proizvoda - štapića sa makom, napravljen je ocjenjivački list koji sadrži deskriptore za očekivani nivo kvaliteta odabranih senzornih svojstava, ali i moguća odstupanja ili greške (Tabela 1). Za ocjenjivanje ustanovljenog kvaliteta korištenje su intervalne skale sa rasponom ocjena od 5 bodova = svojstven kvalitet, do 1 bod = neprihvatljiv kvalitet (5 = *potpuno ispunjava zahtjeve kvaliteta*; 4 = *neznatno odstupanje*; 3 = *primjetno odstupanje*; 2 = *jasno izražene greške*; 1 = *jako izražene greške*) [14].

Deskriptivnom senzornom ocjenom kvaliteta 2 uzoraka štapića sa makom (tabela 1) ustanovljen je visok nivo ukupnog kvaliteta (srednja ocjena 4.67); odgovarajući oblik, dužina i debljina na presjeku (4.65 bodova); boja (4.87 bodova); krckava tekstura (4.65 bodova); pun, harmoničan ukus (4.60 bodova); prijatan miris i aroma (4.62 boda).

Ustanovljeno je da nema statistički značajne razlike ( $p > 0.05$ ) u ukupnom senzornom kvalitetu između analiziranih uzoraka A i B štapića sa makom, analizom varijanse sa jednim faktorom varijabilnosti ( $F=0.3490$ ;  $p=0.5620$ ), kao i testiranjem jednakosti aritmetičkih sredina dva skupa ( $t=0.5909$ ;  $p=0.5620$ ), odnosno da nema dovoljno dokaza da se odbaci postavljena hipoteza ( $H_0$ ) da je ujednačen senzorni kvalitet analiziranih uzoraka i da su obezbjeđeni uslovi za organizovanje industrijske proizvodnje i stavljanje novog proizvoda na tržište.

Tabela 1. Rezultati ocjene odabranih senzornih svojstava kvaliteta štapića sa makom (prikazani kao srednja vrijednost  $n=10$  mjerenja  $\pm$  SD)

Table 1. Results of the of selected quality properties sensory evaluation for the sticks with poppy seeds (shown as the mean value of  $n = 10$  measurements  $\pm$  SD)

Odabrana senzorna svojstva štapića/ Selected sensory properties of the sticks		Srednja ocjena* $\pm$ SD Average score* $\pm$ SD	
		Uzorak A Sample A	Uzorak B Sample B
A. IZGLED/ APPEARANCE	A1. Oblik / Shape	4.60 $\pm$ 0.27	4.65 $\pm$ 0.34
	A2. Dužina / Length		
	A3. Debljina na presjeku/ Cross-section thickness		
	A4. Izgled površine/ Surface appearance		
B. BOJA/ COLOUR	B1. Boja površine/ Surface color	4.85 $\pm$ 0.24	4.90 $\pm$ 0.21
	B2. Boja unutrašnjosti/ interior color		
C. TEKSTURA/ TEXTURE	C1. Tekstura / Texture	4.65 $\pm$ 0.34	4.65 $\pm$ 0.34
	C2. Tekstura zalogaja u toku žvakanja/ Texture during chewing a mouthful		
D. UKUS/ TASTE		4.90 $\pm$ 0.32	4.30 $\pm$ 0.53
E. MIRIS I AROMA/ SMELL AND AROMA	E1. Miris iznad proizvoda/ Smell above product	4.54 $\pm$ 0.32	4.70 $\pm$ 0.28
	E2. Aroma u toku žvakanja/ Aroma during chewing		
Aritmetička sredina/ Arithmetic mean		<b>4.70<math>\pm</math>0.25</b>	<b>4.64<math>\pm</math>0.26</b>

\*Ocjene u rasponu od 5 = svojstven kvalitet, do 1 = neprihvatljiv kvalitet.

/Scores in the range from 5 = specific quality, to 1 = unacceptable quality.

Dosadašnja istraživanja su pokazala da konzumiranje proizvoda poboljšanog nutritivnog sastava smanjuje rizik od koronarnih bolesti srca, gojaznosti, karijesa i drugih zdravstvenih problema, i da je izraženo interesovanje potrošača za proizvode poboljšanog nutritivnog kvaliteta [1, 28-31, 41]. Savremeni potrošači žele i očekuju da budu informisani o osnovnim parametrima kvaliteta prehrambenih proizvoda, ali i o specifičnom sastavu i nutritivnim svojstvima koje proizvod nudi [33, 42, 43], kako bi mogli izabrati proizvode koji su u najvećoj mjeri usaglašeni sa njihovim

kriterijumima kvaliteta ili očekivanjima.

## ZAKLJUČCI

U toku razvoja novog proizvoda, slanih štapića sa makom, odabrani su sastojci koji će se koristiti za proizvodnju i određena njihova količina, definisani su parametri tehnološkog procesa proizvodnje. Ovaj rad imao je za cilj da se ispita kvalitet novog proizvoda - slanih štapića sa makom. Hemijski sastav gotovog proizvoda u saglasnosti je sa propisanim vrijednostima: 10.20% masti, 3.59 % vode, 4.51% pepela, 2.86% NaCl, 0.42% NaOH, a mikrobiološka kontrola je pokazala da proizvod ima odgovarajući kvalitet i da je bezbjedan za konzumiranje. Napravljen je ocjenjivački list za kvantitativnu deskriptivnu senzornu ocjenu kvaliteta slanih štapića sa makom. Analiza je pokazala da ispitivani uzorci imaju visok nivo ukupnog senzornog kvaliteta (srednja ocjena 4.67); odgovarajući oblik, dužinu i debljinu na presjeku (4.65 bodova); boju (4.87 bodova); krckavu teksturu (4.65 bodova); pun, harmoničan ukus (4.60 bodova); prijatan miris i aromu (4.62 boda), da nema statistički značajne razlike u senzornom kvalitetu ( $p > 0.05$ ) između analiziranih uzoraka i da su obezbjeđeni uslovi za organizovanje industrijske proizvodnje i stavljanje proizvoda na tržište. Može se zaključiti da slani štapići sa makom, kao novi proizvod u asortimanu proizvođača, ispunjavaju propisane zahtjeve kvaliteta, a što je posebno važno, imaju i visok nivo senzornog kvaliteta i mak kao sastojak koji svojim biološki aktivnim komponentama proizvodu daje poseban nutritivni kvalitet, pa se može očekivati da će to biti još jedan od proizvoda koji potrošačima nudi užitek u konzumiranju prijatnim ukusom i aromatskim komponentama koje se oslobađaju u toku grickanja i krckanja štapića, pa mame na novi zalogaj. Kod pripeme reklamnog materijala za predstavljanje novog proizvoda na tržištu, potrebno je istaći parametre kvaliteta koji proizvod čine posebnim i različitim od sličnih proizvoda, i na taj način privući pažnju potrošača.

## LITERATURA

1. Grujić S., i Grujić M.: Consumer's research for new functional bakery product development. *Applied Technologies and Innovations*, **12**(1) (2016), 1-16.
2. Olapade, A.A., and Adeyemo, A.M.: Evaluation of cookies produced from blends of wheat, cassava and cowpea ours. *International Journal of Food Studies*, **3** (2014), 175-185.
3. de Camargo, A.C., Martins Vidal, C.M., Canniatti-Brazaca, S.G., and Shahidi, F.: Fortification of Cookies with Peanut Skins: Effects on the Composition, Polyphenols, Antioxidant Properties, and Sensory Quality. *J. Agric. Food Chem.*, **62**(46) (2014), 11228–11235.
4. Grujić, S., i Lukajić, D.: Unapređenje kvaliteta poslovanja u prehrambenoj industriji razvojem novih funkcionalnih proizvoda. *Kvalitet & izvrsnost*, **3-4**, (2013), 38-44.
5. Wekwete, B., and Navder, K.P.: Effects of avocado fruit puree and oatrim as fat replacers on the physical, textural and sensory properties of oatmeal cookies. *Journal of Food Quality*, **31** (2008), 131–141.
6. Górecka, D., Pacholek, B., Dziedzic, B., and Górecka, M.: Raspberry pomace as a potential fiber source for cookies enrichment. *Acta Sci.Pol. Technol. Aliment.*, **9**(4) (2010), 451-461.
7. Jesionkowska, K., Sijtsema, S. J., Konopacka, D., and Symoneaux, R.: Dried fruit and its functional properties from a consumer's point of view. *Journal of Horticultural Science & Biotechnology*, **ISAFRUIT Special Issue**, (2009), 85–88.
8. Tańska, M., Roszkowska, B., Czaplicki, S., Borowska, E. J., Bojarska, J., and Dąbrowska A.: Effect of Fruit Pomace Addition on Shortbread Cookies to Improve Their Physical and Nutritional Values. *Plant Foods Hum Nutr.*, **71**(238) (2016), 1-7.

9. Goswami, M., Sharma, B.D., Mendiratta, S.K., Pathak, V., Kumar, R.R., Talukdar S., and Sharma, H.: Standardization of formulation and processing conditions for development of nutritional carabeef cookies. *Nutrition & Food Science*, **45**(5) (2015), 677-687.
10. Grujić, S., and Grujić, R.: Food product development as opportunity for success or survival in the market. 6th Central European Congress on Food. CEFood 2012. Novi Sad, Serbia, 23-26.05.2012., pp. 1202-1206.
11. Redžić, S.: Wild edible plants and their traditional use in the human nutrition in Bosnia-Herzegovina. *Ecol Food Nutr.*, **45**(3) (2006), 189–232.
12. Łuczaj, Ł., Fressel, N., and Perković, S.: Wild food plants used in the villages of the Lake Vrana Nature Park (northern Dalmatia, Croatia). *Acta Soc Bot Pol*, **82**(4) (2013), 275–281.
13. Grujić, S., i Grujić, R.: Razvoj novih prehrambenih proizvoda. Zbornik: Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu (BA), (2011).
14. Grujić, S.: Senzorna ocjena kvaliteta i prihvatljivosti prehrambenih proizvoda. Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, Banja Luka (BA), (2015).
15. Ragona, M., Raley, M., Sijtsma, S.J., and Frewer, L.J.: Better communication for successful food technology development: A Delphi study. In: 2<sup>nd</sup> AIEAA Conference – Between Crisis and Development: which Role for the Bio-Economy, Parma, 6-7.06.2013., pp. 1-10.
16. Layman, D.K.: Eating patterns, diet quality and energy balance - A perspective about applications and future directions for the food industry. *Physiology & Behavior*, **134** (2014), 126–130.
17. Becker Pertuzatti, P., Rodrigues Esteves, S.M., Alves, J.E., Lima, L.C., and Borges, J.E.: Sensory Evaluation of Bakery and Confectionery Products Prepared through Semi-Industrial and Artisanal Processes. *American Journal of Food Science and Technology*, **3**(4A) (2015), 32-36.
18. Vijeće ministara BiH: Pravilnikom o keksima i proizvodima srodnim keksima. Službeni glasnik BiH, **51** (2011).
19. Vijeće ministara BiH: Pravilnikom o mikrobiološkim kriterijima za hranu. Službeni glasnik BiH, **11** (2013).
20. ISO 6658:2005. Sensory analysis - Methodology - General guidance.
21. ISO 13299:2003. Sensory analysis - Methodology - General guidance for establishing a sensory profile.
22. ISO 11037:2011. Sensory analysis - General guidance and test method for assessment of the colour of foods.
23. ISO 11036:1994. Sensory analysis - Methodology – Texture profile
24. ISO 4121:2003. Sensory analysis - Guidelines for the use of quantitative response scales.
25. ISO 8586-1:1993. Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors - Part 1: Selected assessors.
26. ISO 8589:2007. Sensory analysis – General guidance for the design of test rooms.
27. Lovrić, M., Komić, J., and Stević, S.: Statistical analysis: methods and applications. Faculty of Economics, University of Banja Luka, Bosnia and Herzegovina. Statistical software 3BStat Gold Edition, Version 1.01, (4.04.2006.), Electronic source. (2006).
28. Hess R., Visschers, V.H.M, and Siegrist, M.: The role of health-related, motivational and sociodemographic aspects in predicting food label use: a comprehensive study. *Public Health Nutrition*: **15**(3) (2011), 407–414.
29. Grujić, S., Grujić, R., Petrović, Đ., and Gajić, J.: Knowledge of food quality and additives and its impact on food preference. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* **12**(2) (2013a), 215-222.
30. Grujić, S., Grujić, R., Petrović, Đ., and Gajić, J.: The Importance of Consumers' Knowledge about Food Quality, Labeling and Safety in Food Choice. *Journal of Food Research*, **2**(5) (2013b), 57-65.
31. Mazzocchi, M., Cagnone, S., Bech-Larsen, T., Niedźwiedzka, B., Saba, A., Shankar, B.,

- Verbeke, W., and Traill, W.B.: What is the public appetite for healthy eating policies? Evidence from a cross-European survey. *Health Economics, Policy and Law*, (2014). Available on CJO 2014. doi:10.1017/S1744133114000346. Preuzeto 08.02.2016.
32. Davison, J., Share, M., Hennessy, M., Bunting, B., Markovina, J., and Stewart-Knox, B.: Correlates of food choice in unemployed young people: The role of demographic factors, self-efficacy, food involvement, food poverty and physical activity. *Food Quality and Preference*, **46** (2015), 40–47.
  33. Franczak, B.C., Browne, R.P., McNicholas, P.D., and Findlay, C.J.: Product selection for liking studies: The sensory informed design. *Food Quality and Preference*, **44** (2015), 36–43.
  34. Vijeće ministara BiH: Pravilnikom o higijeni hrane. Službeni glasnik BiH, **4** (2013).
  35. Narodna skupština RS: Pravilnikom o sadržaju i sprovođenju opštih i specifičnih uslova higijene hrane. Službeni glasnik Republike Srpske, **11** (2009) i **10** (2011).
  36. ISO 22000. Family of International Standards addresses food safety management.
  37. ISO 6579:2002. Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the detection of *Salmonella* spp.
  38. ISO 21527-2:2008. Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of yeasts and moulds - Part 2: Colony count technique in products with water activity less than or equal to 0.95.
  39. ISO 21528-2:2004. Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal methods for the detection and enumeration of Enterobacteriaceae - Part 2: Colony-count method.
  40. ISO 7932:2004. Microbiology of food and animal feeding stuffs - Horizontal method for the enumeration of presumptive *Bacillus cereus* - Colony-count technique at 30°C.
  41. Soederberg Miller, L.M., and Cassady, L.D.: The effects of nutrition knowledge on food label use. A review of the literature. *Appetite*, **92** (2015), 207-216.
  42. Grunert, K.G., Wills, J.M., and Fernandez-Celemin, L.: Nutrition knowledge, and use and understanding of nutrition information on food labels among consumers in the UK. *Appetite*, **55** (2010), 177-189.
  43. Bruschi, V., Teuber, R., and Dolgoplova, I.: Acceptance and willingness to pay for health-enhancing bakery products - Empirical evidence for young urban Russian consumers. *Food Quality and Preference*, **46** (2015), 79-91.



## **INVESTIGATIONS OF THE NEW FOOD PRODUCT'S QUALITY - SALTY STICKS WITH POPPY SEEDS**

Ladislav Vasilišin<sup>1</sup>, Nataša Lakić-Karalić<sup>1</sup>, Slavica Grujić<sup>\*1</sup>, Milica Čolović<sup>1</sup>, Danica Savanović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, \*e-mail: [grujicstavica@yahoo.com](mailto:grujicstavica@yahoo.com)

Salty sticks are confectionery products, with different thickness, size, saltiness, with or without supplements. New products creating can provide competitive status in market. Poppy is ingredient of various food products, because of the pleasant aroma and nutritional quality. Investigations of quality of new product, salty sticks with poppy seeds, were the aim of this research. The product's composition and production process were defined; product's microbiological and chemical composition was investigated. Instructions for quantitative descriptive sensory evaluation of the new product was made, which 10 qualified assessors realized, scoring by 5 points (appropriate quality) to 1 point (unacceptable). Microbiological control showed that product has appropriate quality, and that it is safe for consumption. Fat content (20.10%), water (3.59%), ash (4.51%), NaCl (2.86%), NaOH (0.42%) were determined and they were in compliance with prescribed values. By descriptive sensory assessment of 2 samples of sticks with poppy seeds were found that they have a high quality (mean score 4.67); appropriate form, length and section thickness (4.65 points); colour (4.87 points); crunchy texture (4.65 points); full, harmonious taste (4.60 points); pleasant smell and aroma (4.62 points); no statistically significant differences ( $p > 0.05$ ) between samples and that were provided conditions for industrial production and marketing organization.

Key words: salty sticks with poppy seeds, new product, microbiological, chemical and sensory quality

## METODOLOGIJA ODREĐIVANJA PARAMETARA KVALITETA NOVOG PROIZVODA PRIMJENOM DESKRIPTIVNIH I DISKRIMINATORNIH SENZORNIH TESTOVA

Naučni rad

Slavica Grujić<sup>1\*</sup>, Božana Odžaković<sup>1</sup>, Slavica Marković<sup>1</sup>

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina, \*e-mail: grujicstavica@yahoo.com

Da bi se obezbjedio uspjeh u razvoju novog proizvoda, njegov kvalitet mora biti usaglašen sa očekivanjima potrošača na ciljnom tržištu. Deskriptivni i diskriminatorni senzorni testovi su neizostavni u tim istraživanjima. U ovom radu prikazana je metodologija određivanja optimalnog odnosa slasti i kiselosti modela voćnog preliva sa malinom, koji će biti prijetan za konzumiranje kao sastojak i dekoracija sladoleda ili poslastičarskih proizvoda. Da bi se odredio intenzitet slasti (izražen kao sadržaj suve materije, DM) i kiselosti novog proizvoda, izvršena je kvantitativna deskriptivna senzorna analiza kvaliteta 6 model uzoraka voćnog preliva sa malinom (temperature 4-8°C) različite ukupne kiselosti (0.60%; 0.70%; 0.80%), od kojih su 3 uzorka sa 35% DM, a 3 uzorka sa 45% DM. Smrznute maline (35%), šećer, voda i limunska kiselina korišteni su za proizvodnju model uzoraka. Za dalju analizu i definisanje intenziteta slasti odabrani su uzorci M1.2 (manje sladak DM=35%) i M2.2 (više sladak DM=45%) sa 0.70% kiselosti. Primjenom dvosmjernog „Testa poređenja u parovima“ za n=58 ispitanika, ustanovljeno je da nema statistički značajne razlike ( $p>0.05$ ) između upoređivanih uzoraka M1.2 i M2.2, serviranih sa vanilija sladoledom (temperature -10°C). Na osnovu toga su određeni parametri kvaliteta model uzorka proizvoda, slast (DM=40%) kao aritmetička sredina za upoređivane uzorke i kiselost 0.70%.

Ključne riječi: novi proizvod, senzorni testovi, potrošači

### UVOD

Razvoj tehnike i tehnologije unaprijedio je uslove prerade hrane i omogućio primjenu novih, savremenih metoda kontrole i upravljanja kvalitetom proizvoda, kao i razvoj novih proizvoda. Širenje tržišta i rušenje barijera u razmjeni roba nametnulo je nova pravila u poslovanju. Potrošači su postali snažna pokretačka snaga koja motiviše proizvođače i prodavce hrane da na tržištu nude proizvode koje potrošači žele kupiti, s tim da novi proizvodi kvalitetom i cijenom moraju biti konkurentni proizvodima koji su već prisutni na tržištu [1-3]. Da bi se to postiglo, neophodno je prikupljanje informacija sa tržišta ispitivanjem mišljenja ciljne grupe potrošača, stalnih ili povremenih korisnika vrste ili kategorije proizvoda koji je predmet razmatranja. Činjenica je da potrošači imaju mogućnost da biraju i kupuju proizvode koji će zadovoljiti njihove subjektivne standarde kvaliteta, i na taj način doprinijeti poslovanju preduzeća za čije proizvode se opredjele [4, 5]. U toku razvoja novog prehrambenog proizvoda, senzorne metode analize mogu se koristiti kao alat za identifikovanje potreba potrošača na ciljnom tržištu, za definisanje najvažnijih karakteristika kvaliteta novog prehrambenog proizvoda, za usaglašavanje parametara kvaliteta proizvoda sa identifikovanim potrebama na tržištu, ili za upoređivanje dostignutog nivoa kvaliteta sa kvalitetom sličnih proizvoda koji se nude na tržištu, a kao rezultat se može očekivati upravljanje kvalitetom i uspješan plasman i opstanak (novog) proizvoda na tržištu [5-7]. Ako se senzorna analiza provodi u skladu sa standardnim postupcima i procedurama, dobija se kvantitativno izmjerena vrijednost

svakog posmatranog senzornog svojstva i naučna ocjena dostignutog nivoa kvaliteta proizvoda [8-11].

**Voće** ima važnu ulogu u ishrani ljudi kao izvor nutritivnih sastojaka, vitamina, minerala i vlakana, ima značajnu ulogu u očuvanju normalne funkcije organizma, ali i smanjenju rizika od razvoja nekih hroničnih i infektivnih oboljenja čovjeka [12-14]. Brojni **proizvodi od voća** prisutni na tržištu, potvrda su dugogodišnje tradicija prerade voća. Njihov kvalitet zavisi od vrste i kvaliteta svježeg voća, ali i uslova prerade. Može se reći da potrošači zahtjevaju i očekuju da proizvodi od voća imaju lijep izgled, odgovarajući konzistenciju, boju specifičnu za proizvod, prijatan miris, aromu, sklad slasti i kiselosti, koja će doprinijeti zadovoljstvu i užitku u konzumiranju [15-17]. **Maline** se svrstavaju u grupu jagodastog voća, koje ima visoku nutritivnu vrijednost i određena ljekovita svojstva [18-20]. Konzumiraju se svježe ili prerađene, kao sastojci različitih proizvoda.

**Voćni preliv** je proizvod sa cijelim ili grubo usitnjenim plodovima voća, boje specifične za voće od kojeg je proizveden, prozračan, umjerene gustine i viskoznosti, umjereno slatkog i blago kiselkastog ukusa, namjenjen za dekoraciju sladoleda i sličnih poslastičarskih proizvoda kojima daje bogatstvo arome, osvježavajući slatko-kiselkast ukus i dodatni užitak u konzumiranju. Pripremljen kao gotov proizvod, mogao bi se koristiti direktno iz ambalaže, za dekorisanje deserta neposredno prije serviranja i konzumiranja, kao što je i uobičajeno [21, 22]. Kvalitet voćnih preliva najčešće se definiše na osnovu fizičko-hemijskih i senzornih svojstava. Recepturom za izradu proizvoda definiše se količinski udio osnovnih sastojaka neophodnih za izradu proizvoda, a ispitivanjem i upoređivanjem parametara kvaliteta novog proizvoda u toku realizovanja pojedinih faza razvoja, modifikuju se i na kraju određuju osnovni pokazatelji kvaliteta koji će biti kontrolne tačke u toku proizvodnje.

U ovom radu prikazana je metodologija određivanja optimalnog odnosa slasti i kiselosti modela voćnog preliva sa malinom, koji je pogodan za konzumiranje kao sastojak i dekoracija sladoleda ili poslastičarskih proizvoda.

## MATERIJAL I METODE RADA

Eksperimentalni dio ovog rada realizovan je na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, u Laboratoriji za senzornu analizu namirnica i Laboratoriji za analizu namirnica.

### Materijal

Kao osnovni sastojci za izradu model uzoraka voćnih preliva korištena je smrznuta malina, cijeli plodovi, u rinfuznom pakovanju, nabavljeno na tržištu Bosne i Hercegovine; konzumni šećer; limunska kiselina (proizvođač Herkuntisland, Kina, pakuje MLADEGS PAK d.o.o. Prnjavor, BiH), kupljeni u maloprodajnom objektu u Banjoj Luci; i voda za piće iz sistema za javno snabdjevanje.

Model uzorci preliva sa voćem, za serviranje sa sladoledom pripremljeni su kuhanjem u laboratorijskim uslovima, prema osnovnoj recepturi, gdje je količina maline (35%), bila fiksna veličina, a količine šećera, vode i limunske kiseline su bile promjenjive u zavisnosti od faze modelovanja kvaliteta uzoraka (tabela 1). Uzorci voćnog preliva pasterizovani su i čuvani u hermetički zatvorenim staklenim teglama zapremine 720 ml sa metalnim poklopcima sa Twist Off sistemom zatvaranja. Ispitivanje kvaliteta model uzoraka voćnog preliva vršeno je najmanje 24 sata nakon proizvodnje, a uzorci su skladišteni u frižideru i servirani za analizu na temperaturi od 4°C do 8°C.

Kako bi kvalitet proizvoda bio ocjenjen u uslovima što približnijim uobičajenom načinu konzumiranja, kao nosač za serviranje i ocjenu prihvatljivosti kvaliteta voćnog preliva korišten je mliječni sladoled sa aromom vanilije (temperature  $-10^{\circ}\text{C}$ ), koji je obezbjedio Proizvođač iz Banje Luke. Definisan je odnos preliva i sladoleda (4 dijela sladoleda : 1 dio voćnog preliva). Uzorci su servirani u plastičnim bijelim čašicama (20 g sladoleda + 5 g voćnog preliva), i potreban pribor za rad, plastične bijele kašičice, voda za piće za ispiranje usta i regeneraciju čula, salveta, ocjenjivački list i olovka.

### Metodologija istraživanja

Za kvantitativnu deskriptivnu senzornu analizu angažovano je 5 provjerenih i obučanih ocjenjivača, odabranih i uvježbanih za rad prema procedurama opisanim u standardu ISO 8586-2:1994. Sensory analysis-General guidance for the selection, training and monitoring of assessors - Part 2: Experts [23]. Ocjenjivači su radili komisijski, usaglašavanjem stavova o kvalitetu metodom konsenzusa [24]. Ispitan je kvalitet 6 model uzoraka voćnog preliva sa malinom (temperature  $4-8^{\circ}\text{C}$ ) različite ukupne kiselosti (0.60%; 0.70%; 0.80%), od kojih su 3 uzorka sa 35% DM, a 3 uzorka sa 45% DM (tabela 1). Određen je intenzitet slasti (izražen kao sadržaj suve materije - DM) i kiselosti 2 model uzorka novog proizvoda, o kojim će odabrani predstavnici potrošača dati svoje mišljenje.

Za dalju analizu prihvatljivosti kvaliteta modela proizvoda i definisanje intenziteta slasti primjenom dvosmjernog „Testa poređenja u parovima“ prema proceduri propisanoj standardom ISO 5495:2005 Sensory analysis - Methodology - Paired comparison test [25] obaveznim izborom jednog od dva ponuđena uzorka, angažovano je 58 ispitanika, studenti i kolege sa Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci, koji vole i konzumiraju voćne prelive sa sladoledom. Na osnovu rezultata testa određeni su parametri kvaliteta slasti i kiselosti model uzorka voćnog preliva sa malinom.

Ocjenjivači su na početku ispitivanja upoznati sa očekivanim karakteristikama kvaliteta i namjenom proizvoda, a naglašeno je da odaberu uzorak koji im se više dopada u pogledu sklada slasti voćnog preliva i sladoleda sa kojim će se koristiti, uz napomenu da ne obraćaju pažnju na to što je preliv tečne konzistencije, da je to model proizvoda za koji će se u narednom eksperimentu definisati viskozitet.

Sadržaj suve materije voća i voćnih preliva određivan je refraktometrijski na temperaturi  $20^{\circ}\text{C}$  (Refraktometar, proizvođača LEICA). Ukupna kiselosti u proizvodu određena je titracijom sa 0.1 M rastvorom NaOH i izražene kao % limunske kiseline.

Da bi se mogli lakše uporediti ispitivani model uzorci voćnog preliva, određen je odnos slasti i kiselosti (S/K), dijeljenjem ustanovljenih vrijednosti suve materije i kiselosti za svaki ispitivani uzorak (tabela 1).

### REZULTATI I DISKUSIJA

Ponuda proizvoda od voća na tržištu veoma je raznovrsna. Proizvode se u različitim oblicima, nijansama ukusa, arome, teksture, nutritivnog sastava, kao i roka trajanja. Voćni preliv je želirani proizvod sa cijelim ili grubo usitnjenim plodovima voća, boje specifične za voće od kojeg je proizveden, prozračan, umjerene gustine i viskoznosti, umjereno slatkog i blago kiselkastog ukusa. Prve aktivnosti u razvoju novog proizvoda uključuju definisanje parametara kvaliteta gotovog proizvoda, koje bi trebalo postići u toku kreiranja novog proizvoda. Postavljeni su zahtjevi za intenzitet boje i koncentraciju arome u voćnom prelivu, da moraju biti takvi, da se stiče utisak da proizvod sadrži dovoljnu količinu svježeg zrelog voća od kojeg je proizveden i da je prijatan za konzumiranje sa desertom. Osim navedenog, za uspješno kreiranje voćnog preliva potrebno je postići skladan odnos slasti i kiselosti, tako da se u ustima u toku konzumiranja sa desertom

obezbjedi sladunjav, ali ne i presladak ukus, a kiselost da bude prijatna i osvježavajuća, kao i voće od kojeg je proizveden.

U toku realizovanja eksperimentalnog dijela ovog rada napravljena je serija model uzoraka preliwa sa malinom, kako bi se odredila optimalna vrijednost za slast i kiselost proizvoda, koji bi se koristio sa sladoledom. **Prvi dio istraživanja** sastojao se u izradi (u laboratorijskim uslovima) serije model uzoraka voćnog preliwa različite slasti i kiselosti. Kvalitet svakog model uzorka ispitan je primjenom senzornih metoda i fizičko-hemijskih metoda analize. Nakon toga, od proizvedenih model uzoraka, odabrani su uzorci sa relativno najboljim svojstvima kvaliteta. Prethodnim istraživanjima određeno je da udio voća, smrznute maline u ukupnoj količini proizvoda bude 35%, a variranjem odnosa količine šećera i limunske kiseline modelovan je intenzitet slatkog i kiselog ukusa i njihov međusobni odnos.

Senzorne metode analize mogu se koristiti za svakodnevnu kontrolu kvaliteta, u toku razvoja i poboljšanja kvaliteta proizvoda ili za ispitivanje prihvatljivosti kvaliteta proizvoda na tržištu [26-32]. Testovi razlika i deskriptivni senzorni testovi su neizostavni u tim istraživanjima. Deskriptivni senzorni testovi se koriste za kvalitativnu i kvantitativnu analizu i ocjenu kvaliteta jednog ili više odabranih senzornih svojstava prehrambenih proizvoda, uz korištenje odgovarajućih atributa za detaljan opis kvaliteta [3, 6, 33, 34].

Da bi se odredio intenzitet slasti (izražen kao sadržaj suve materije - DM) i kiselosti novog proizvoda, izvršena je kvantitativna deskriptivna senzorna analiza kvaliteta 6 model uzoraka voćnog preliwa sa malinom (temperature 4-8°C) različite ukupne kiselosti (0.60%; 0.70%; 0.80%), od kojih su bila 3 uzorka bila manje slatka sa 35% DM, a 3 uzorka više slatka sa 45% DM (tabela 1). Ustanovljeno je da nedovoljna kiselost preliwa (0.60%) utiče na formiranje bljutavog utiska, čak i ako su ostala senzorna svojstva u optimalnim, očekivanim vrijednostima, a previsoka kiselost proizvoda (0.80%) daje neprijatan utisak jer stiže usta (astengencija), asocira na zeleno, nedovoljno zrelo voće i umanjuje želju za daljim konzumiranjem proizvoda ili u potpunosti odbija potrošače.

Za dalju analizu i definisanje intenziteta slasti odabrani su uzorci **M1.2** (manje sladak DM=35%) i **M2.2** (više sladak DM=45%) sa 0.70% kiselosti, koji će biti predstavljeni ciljnoj grupi potrošača za ocjenu dopadljivosti.

Tabela 1. Parametri kvaliteta uzoraka voćnog preliwa sa malinom  
Table 1. Quality parameters of fruit topping with raspberry samples

Oznaka uzorka/ Sample code	Suva materija/ Dry matter (%)	Kiselost/ Acidity <sup>1</sup> (%)	S/K <sup>2</sup>
M 1.1	35.0	0.60	58.3
<b>M 1.2</b>	<b>35.0</b>	<b>0.70</b>	<b>50.0</b>
M 1.3	35.0	0.80	43.8
M 2.1	45.0	0.60	75.0
<b>M 2.2</b>	<b>45.0</b>	<b>0.70</b>	<b>64.3</b>
M 2.3	45.0	0.80	56.3
<b>M 3</b>	<b>40.0</b>	<b>0.70</b>	<b>57.1</b>

<sup>1</sup> Kiselost proizvoda izražena kao % limunske kiseline/ Acidity of product expressed as % of citric acid

<sup>2</sup> S/K= Odnos suve materije i kiselosti u uzorku/ Relation between dry matter and acidity in sample

Testovima razlika se ispituje postojanje uočljive razlike u jednom ili više svojstava između

standardnih i ispitivanih uzoraka. Koriste se i za ispitivanje prihvatljivosti kvaliteta jednog u odnosu na drugi, nepoznati uzorak, kao i za ispitivanja mišljenja potrošača, i slično [3, 27, 35]. **Drugi dio** eksperimentalnog dijela ovog ostraživanja sastojao se u ispitivanju prihvatljivosti kvaliteta 2 modela voćnih preliva (**M1.2** i **M2.2**) u skladu sa njihovom namjenom, na sladoledu (temperature - 10°C) kao jednom od deserta sa kojim se voćni preliv može koristiti kao sastojak.

Slast proizvoda treba da bude takva da je prijatna i skladna sa desertom (sladoledom od vanilije) sa kojim se konzumira. Ako slast nije dovoljna i skladna, dobija se prazan, pomalo vodnjikav utisak, kao da je preliv napravljen sa nedovoljnom količinom voća i ne sladi u ustima. Sa druge strane, ako je preliv presladak, on postaje neprijatan, dominira u odnosu na ostale sastojke, lijepi se po površini jezika i unutrašnjosti usta i na taj način onemogućava užitak u prepoznavanju ostalih svojstava proizvoda. Upravo zbog ovakve greške u kvalitetu, veliki broj potrošača izbjegava konzumiranje voćnih preliva, jer im je sam naziv proizvoda asocijacija na presladak i prekiseo, sirupast proizvod. Da bi se mogli lakše uporediti ispitivani model uzorci voćnog preliva, računskim putem određen je odnos slasti i kiselosti, dijeljenjem ustanovljenih vrijednosti za suhu materiju i kiselosti za svaki ispitivani uzorak (tabela 1).

Sladoled je na tržištu veoma cijenjen proizvod, ne samo zbog posebnog užitka koji pruža u toku konzumiranja, već i zbog hranjive vrijednosti koja zavisi od vrste i odnosa sastojaka korištenih u procesu proizvodnje. U kombinaciji sa voćnim prelivom, sladoled se može tretirati kao proizvod prijatnih senzornih svojstava i odgovarajućeg nutritivnog sastava.

Za **uzorak M1** voćnog preliva sa malinom (suva materija 35 %, kiselost 0,70 %, S/K 50,0), deskriptivnom senzornom analizom ustanovljeno je da ima lijepu, čistu crvenu nijansu boje koja potiče iz plodova maline. Slast je ocjenjena kao nedovoljna u kombinaciji sa sladoledom, davao je prazan i pomalo vodnjikav utisak, tako da je preliv tokom degustacije imao nedovoljnu slast, a kiselost preliva je bila jače izražena, neprijatna, da stišće usta i umanjuje želju za daljim konzumiranjem proizvoda.

Za **uzorak M2**, voćni preliv sa malinom (suva materija 45 %, kiselost 0,70 %, S/K 64,30), deskriptivnom senzornom analizom je ustanovljeno da ima lijepu, čistu crvenu nijansu boje. Kiselost preliva je manje izražena, zbog dominirajućeg utiska slasti, pa je davao utisak bljutavog ukusa. Međutim, slast je dominirala, lijepila se po površini jezika i unutrašnjosti usta i na taj način umanjila užitak u prepoznavanju ostalih svojstava proizvoda.

Testovi naklonosti se primjenjuju u situacijama kada je potrebno uporediti dva proizvoda i da se identifikuju svojstva proizvoda koja se dopadaju potrošačima [3, 15, 36-38]. Primjenom dvosmjernog „Testa poređenja u parovima“ za  $n=58$  ispitanika, ustanovljeno je da nema statistički značajne razlike ( $p>0.05$ ) između upoređivanih uzoraka voćnog preliva sa malinom **M1.2** (SM=35.0%, kiselost=0.70%, S/K=50.0) serviranih sa vanilija sladoledom, koji je odabrao 31 ocjenjivač (53.4%), i uzorka **M2.2** (SM=45%, kiselost=0.70%, S/K=64.3) odabralo je 27 ocjenjivača (46.6%) obuhvaćenih ovim ispitivanjem. Da bi se moglo tvrditi da postoji uočljiva, statistički značajna razlika u kvalitetu ispitivanih uzoraka, minimalan broj ispitanika koji su odabrali jedan od ispitivanih uzoraka morao bi biti veći ili jednak od  $x=37$ , za  $n=58$  ispitanika (nivo rizika  $\alpha=0.05$ ).

Na osnovu toga su određeni parametri kvaliteta model uzorka proizvoda **M3**, slast (DM=40%) kao aritmetička sredina ispitivanih parametara kvaliteta koji su se razlikovali za upoređivane uzorke, kiselost (0.70%), i odnos slast/kiselost (S/K=57.1). Deskriptivnom senzornom analizom kvaliteta uzorka M3 voćnog preliva sa malinom, serviranog na sladoledu od vanilije kao nosaču, utvrđeno je

da je količina voća i koncentracija arome odgovarajuća, prijatna, prepoznatljiva i skladna sa umjereno izraženom slasti i kiselosti. Kiselost je bila prijatna i davala je osvježavajući utisak. Odnos ili sklad slasti i kiselosti ocjenjen je kao odgovarajući, kao i konzistencija. Očekivana (definisana) svojstva model uzoraka voćnog preliva u recepturi su transformisana u parametre koji se mogu mjeriti (količina voća, suva materija i kiselost), a utiču na senzorna svojstva i prihvatljivost kvaliteta gotovog proizvoda, model-uzorka u ovom slučaju (izgled, boju, stepen slasti, punoću ukusa, intenzitet arome).

## ZAKLJUČCI

Osnovni preduslovi koji moraju biti obezbjeđeni u razvoju novog proizvoda su kvalitet usaglašen sa zakonski propisanim i sa očekivanjima potrošača na ciljnom tržištu. Za potrebe ovog istraživanja proizvedena je serija model uzoraka voćnog preliva sa malinom različite ukupne kiselosti i slasti, a kvantitativna deskriptivna senzorna analiza i diskriminatorni senzorni test (dvosmjerni „Test poređenja u parovima“) su korišteni za određivanje optimalnog odnosa kiselosti i slasti voćnog preliva, koji će biti prijatan za konzumiranje kao sastojak i dekoracija sladoleda ili poslastičarskih proizvoda. Na osnovu dobivenih rezultata određeni su parametri kvaliteta model uzorka voćnog preliva sa malinom, slast ( $DM=40\%$ ) i kiselost  $0.70\%$ , odnos slast/kiselost ( $S/K=57$ ), a identifikovana senzorna svojstva koja daju optimalan kvalitet su transformisana u recepturu sa definisanim sastojcima proizvoda i parametrima koji se mogu mjeriti (količina voća, suva materija i kiselost), a utiču na prihvatljivost kvaliteta proizvoda (izgled, boju, stepen slasti i kiselosti, punoću ukusa, intenzitet arome). Ovi parametri kvaliteta, određeni u toku istraživanja, mogu se koristiti kao osnova za kreiranje voćnog preliva sa malinom odgovarajućeg viskoziteta.

## LITERATURA

1. Grujić, S., i Spaho, N.: Potrebe potrošača i kvalitet prehrambenih proizvoda. Univerzitet u Sarajevu, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Sarajevo (2010).
2. Hamilton, T.R., and Hansen, B.: Factors distinguishing small firm growers and nongrowers. *International Small Business Journal*, **29**(3) (2011), 278-294.
3. Grujić, S.: Senzorna ocjena kvaliteta i prihvatljivosti prehrambenih proizvoda. Tehnološki fakultet Univerziteta u Banjoj Luci, Banja Luka (2015).
4. Moskowitz, H.R., Beckley, J. H., and Resurreccion, A.V.A.: *Sensory and Consumer Research in Food Product Design and Development*. IFT Press, Blackwell Publishing (2006).
5. van Trijp, H.C.M., and van Kleef, E.: Newness, value and new product performance. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(11) (2008), 562-573.
6. Grujić, S., i Grujić, R.: Razvoj novih prehrambenih proizvoda. Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik (2011).
7. Grujić, S., i Grujić, R.: Food product development as opportunity for success or survival in the market. 6th Central European Congress on Food. 23-26. 05. 2012. Novi Sad, RS, (2012), 1202-1206.
8. Sanz, T., Salvador, A., and Fiszman, S. M.: Evaluation of four types of resistant starch in muffin baking performance and relationship with batter rheology. *Eur. Food Res. Technol.*, **227** (2008), 813–819.
9. Sanz, T., Salvador, A., Baixauli, R., and Fiszman S.M.: Evaluation of four types of resistant starch in muffins. II. Effects in texture, colour and consumer response. *Eur. Food Res. Technol.*, **229** (2009), 197–204.
10. Iannario, M., Manisera, M., Piccolo, D., and Zuccolotto, P.: Sensory analysis in the food

- industry as a tool for marketing decisions. *Adv. Data Anal. Classif.*, **6** (2012), 303–321.
11. Grujić, S.: Sensory evaluation of food products quality and acceptability. Faculty of Technology, University of Banja Luka, Bosnia and Herzegovina. (2015) <http://www.rs.cobiss.net/scripts/cobiss?id=2021448337422536>.
12. Battino, M., Beekwilder, J., Denoyes-Rothan, B., Laimer, M., McDougall, G.J., and Mezzetti, B.: Bioactive compounds in berries relevant to human health. *Nutrition Reviews*, **67**(Suppl. 1) (2009), S145–S150.
13. Sagar, V.R., and P. Suresh, K.: Recent advances in drying and dehydration of fruits and vegetables: A review. *J. Food Sci. Technol.*, **47**(1) (2010), 15–26.
14. Paredes-López, O., Cervantes-Ceja, L.M., Vigna-Pérez, M., and Hernández-Pérez, B.T.: Improving Human Health and Healthy Aging, and Promoting Quality Life - A Review. *Plant Foods for Human Nutrition*, **65** (2010), 299–308.
15. Evers, C., Adriaanse, M., de Ridder, D. T. D., de Witt Huberts, J. C.: Good mood food. Positive emotion as a neglected trigger for food intake. *Appetite*, **68** (2013), 1–7.
16. Labbe, D., Gilbert, F., Antille, N., and Martin, N.: Sensory determinants of refreshing. *Food Quality and Preference*, **20** (2009), 100–109.
17. Eccles, R., Du-Plessis, L., Dommels, Y., and Wilkinson, J. E.: Cold pleasure. Why we like ice drinks, ice-lollies and ice cream. *Appetite*, **71** (2013), 357–360.
18. Kurtović, M., and Maličević, A.: Uzgoj maline i kupine. Poljoprivredno-prehrambeni fakultet, Sarajevo (2006).
19. Szajdek, A., and Borowska, E.J.: Bioactive Compounds and Health-Promoting Properties of Berry Fruits. University of Warmia and Mazury, Poland (2008).
20. Barrett, M. D., and Lloyd, B.: Advanced preservation methods and nutrient retention in fruits and vegetables. *J. Sci. Food Agric.*, **92** (2012), 7–22.
21. Grujić, S., Odžaković, B., and Stanković, B.: Methodology for new product development on the example of gel with specific purpose. In *Proceedings of II International Congress Food Technology Quality and Safety*, 28–30.10.2014. Novi Sad, Serbia, (2014a), 319–324.
22. Grujić, S., Odžaković, B., and Ciganović, M.: Sensory analysis as a tool in the new food product development. In *Proceedings of II International Congress Food Technology Quality and Safety*, 28–30.10.2014. Novi Sad, Serbia, (2014b), 325–330.
23. ISO 8586-2:1994. Sensory analysis-General guidance for the selection, training and monitoring of assessors- Part 2: Experts.
24. ISO 13299:2003. Sensory analysis - Methodology - General guidance for establishing a sensory profile.
25. ISO 5495:2005. Sensory analysis - Methodology - Paired comparison test.
26. Grujić, S., Ratkovac, M., i Popara, D.: Kvalitet i bezbjednost kolača u toku skladištenja, Zbornik radova Prvi međunarodni kongres “Ekologija, zdravlje, rad, sport”, Banja Luka, BiH, (2006), 362–368.
27. van Kleef E., van Trijp, C.M.H., and Luning, P.: Internal versus external preference analysis: An exploratory study on end-user evaluation. *Food Quality and Preference*, **17** (2006), 387–399.
28. Grujić, S., Grujić, R., Odžaković, B., Savanović, D., i Savanović V.: Deskriptivna senzorna analiza kao alat za upravljanje kvalitetom prehrambenih proizvoda. *Hrana i ishrana*, **50**(1-2) (2009a), 9–13.
29. Grujić, S., Savanović, D., Odžaković, B., Vranješ, B., i Popara, D.: Senzorna analiza kao alat za razvoj novih proizvoda, *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*, **1** (2009b), 151–157.
30. Grujić, S., Savanović, D., Odžaković, B., Šavija, O., i Popara, D.: Uticaj odabranih sastojaka i prehrambenih aditiva na poboljšanje senzornih svojstava peciva, *Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske*, **1** (2009c), 159–165.



31. Grujić, S., Grujić, R., Poljašević J.: Effect of food additives on sensory characteristics of thermo-stable marmalade. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities, EJPAU*, **13**(2) (2010), #11.
32. Grujić, S., i Lukajić, D.: Unapređenje kvaliteta poslovanja u prehrambenoj industriji razvojem novih funkcionalnih proizvoda. *Kvalitet & izvrsnost*, **3-4** (2013), 38-44.
33. Murray, J.M., Delahunty, C.M., and Baxter, I.A.: Descriptive sensory analysis: past, present and future. *Food Research International*, **34** (2001), 461-471.
34. Utamaang, N., Chompreeda, P., Haruthaithanasan, V., Lerdvuthisopon, N., Suwonsichon, T., Watkins, B.A.: Optimization of Chemical properties, Sensory Descriptive and Consumer Acceptance of Jiaogulan tea Using Response Surface Methodology (RSM), *CMU. J. Nat. Sci.*, **6**(1) (2007), 101-119.
35. Bockenholt, U.: Visualizing individual differences in pairwise comparison data. *Food Quality and Preference*, **17** (2006), 179–187.
36. Fuller, W. G.: *New Food Product Development. From Concept to Marketplace*. CRC Press, 2<sup>nd</sup> Edition. Printed in USA, (2005).
37. Grunert, K.G., Jensen, B.B., Sonne, A.M., Bruns, K., Byrne, D.V., Clausen, C., Friis, A., Holm, L., Hyldig, G., Kristensen, N.H., Lettl, C., and Scholderer J.: User-oriented innovation in the food sector: relevant streams of research and an agenda for future work. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(11) (2008), 590-602.
38. Punošević, Z., i Rajković, D.: Merenje zadovoljstva i zaštita potrošača. *Kvalitet*, **3-4**, (2011), 60-61.

## METHODOLOGY FOR NEW PRODUCT'S QUALITY PARAMETERS DETERMINATION USING DESCRIPTIVE AND DISCRIMINATORY SENSORY TESTS

Slavica Grujić<sup>1\*</sup>, Božana Odžaković<sup>1</sup>, Slavica Marković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, \*e-mail: grujiclavica@yahoo.com

To ensure success in new product development, its quality must be harmonized with consumers' expectations in target market. Descriptive and the discriminatory sensory tests are indispensable in these researches. This paper presents a methodology of determining optimal ratio of sweetness and acidity of fruit toppings with raspberry, delicious for consumption with ice cream or confectionery products. To determine intensity of new product sweetness (expressed as dry matter content, DM) and acidity, a quantitative descriptive sensory analysis of 6 model samples of fruit topping with raspberry (temperature 4-8°C) and different total acidity (0.60%; 0.70%; 0.80%) were performed, of which 3 samples had 35% DM and 3 samples 45% DM. Frozen raspberries (35%), sugar, water and citric acid were used for the samples production. For further analysis and sweetness defining, samples M1.2 (less sweet DM=35%) and M2.2 (more sweet DM=45%), with 0.70% acidity were selected. Using two-sided "Paired comparison test" for n=58 respondents, it was found that there wasn't statistically significant differences ( $p > 0.05$ ) between compared samples M1.2 and M2.2, served with vanilla ice cream (temperature -10°C). Based on this, product's quality parameters, sweetness (DM=40%) as an arithmetic average of compared samples, and acidity 0.70% were determined.

Key words: new product, sensory tests, consumers

## MICROBIAL DIVERSITY IN CHILD-CARE CENTERS IN TIRANA DISTRICT ALBANIA

Professional paper

Oltiana Petri<sup>1\*</sup>, Erjona Abazaj<sup>1</sup>, Aida Demo<sup>1</sup>, Tomi Petri<sup>2</sup>, Brunilda Vila<sup>1</sup> Ela Ali<sup>1</sup>, Blegina Arapi<sup>3</sup>, Valbona Gjoni<sup>1</sup>, Valbona Bara<sup>1</sup>, Arben Luzati<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Public Health, Tiranë, Albania

<sup>2</sup>"Ungjellëzimi" Policlinic Tiranë, Albania

<sup>3</sup>Directory of Public Health, Tiranë, Albania

oltianapetri@yahoo.com

Child-care centers appear to provide daily opportunities for exposure to potentially hazardous food. Children aged less than five years are generally more susceptible to infection than the average healthy adult. Method: We collected 495 food stuff samples, as well as 193 environmental samples on toys, furniture, and hands in 29 public day care centers in Tirana district over a three year period. ISO methods were used to determine the viability and diversity of bacteria in child-care facilities. Results: In our study we found that the most common contamination were Enterobacteriaceae in 30.2% samples [95% CI 18.5-45.1], followed by AMC (aerobic mesophilic colony) in 21.3% samples [95% CI 17.6-25.4]. From molds in 20.8% sample [95% CI 17.6-24.3] with significant level with other microorganisms  $\chi^2=53.2$  p value resulted  $<0.01$ . Total Coliform was found in 17.1% samples [95% CI 13.9-20.7], Escherichia coli in 12.3% samples [95% CI 9.7-15.4], yeast 10.4% [95% CI 8.1-13.2], Salmonella spp 4.8% [95% CI 2.1-10.7] and Staphylococcus aureus (1.7%) [95% CI 0.5-6.0]. Listeria monocitogenes and Bacillus cereus were not identified. Conclusion: Our study provides the extent of microbial diversity in daycare centers and suggested ways in which sanitation might be improved. This will increase the food safety for the children.

Key words: microbial diversity, child-care centers, food safety

### INTRODUCTION

"Nothing is more important than the health and well-being of our nation's children and we must do everything we can to ensure that kids are being served safe, high quality meals"(1). Child care centers have become an integral part of today's society. The Children's Defense Fund reported that, in 2000, 60% of all preschoolers, toddlers, and infants attended child care centers daily (2). Child-care centers appear to provide daily opportunities for exposure to potentially hazardous food. Consumption of food poisoning microbes (bacteria, viruses and parasites), also known as pathogens, can result in food-borne illness. Particular care is required when preparing food for children under five because they are considered more susceptible to microbiological infection than the average healthy adult and the symptoms and consequences of food-borne illness can be more severe for young children. Their susceptibility is a consequence of their immature immune systems and the production of less stomach acid which makes it easier for harmful germs to get through their digestive system and invade their bodies (3). Research has shown a relationship between inadequate child-care center sanitation and illnesses in children(4). Todd et al. (5) reported four outbreaks in day care centers associated with a Salmonella sp., norovirus, probable norovirus (small

round structured virus), and Shigella. The largest occurred in Sweden in 1999, with 195 cases of norovirus in 30 day care centers arising from pumpkin salads brought in by a caterer. Because child care centers are an important part of society, there is a need to assess ongoing sanitation of potential food contact and non-food contact surfaces within these facilities.

Food contact surfaces are a major concern for food service facilities in controlling the spread of food-borne pathogens. The physical environment of a child care center may influence factors such as hygiene and food preparation, both of which may in turn play roles in the transmission of infectious disease among children (6). Food service areas are considered critical to health, and therefore the bacteriological quality of these surfaces as well as non-food service surfaces in child care centers must be assessed. Studies also have shown that both the contact surface and the level of organic matter can influence the survival of food-borne pathogens on food contact surfaces (7,8).

According to CDC, foodborne illness causes approximately 5,000 deaths each year and approximately 2,500 of those are children. Since child care facilities are an important part of current society, there is a need to survey and assess sanitation of food preparation areas within these facilities(9).

The aim of our study was to survey the bacteriological contamination on food, food contact and non-food contact areas in child care centers to develop a baseline for future comparisons.

## METHOD

We collected 495 food stuff samples, as well as 193 environmental samples on toys, furniture, and hands in 29 public day care centers in Tirana district over a three year period. The centers in this study had the capacity to care for 50 to 332 children.

For the food contact and non-food contact areas a 50 square cm area was swabbed using sterile swabs and the aerobic plate count (APC), coliform and *Escherichia coli* counts were done for each surface. Respectively ISO methods were used to determine the viability and diversity of bacteria in food products in child-care facilities.

AMC (aerobic mesophilic colony) ISO 4833:2003 (10)

Total Coliform and *Escherichia coli* ISO 16649-2:2001 (11)

*Staphylococcus aureus* ISO 6888-3: 2003 (12)

*Bacillus cereus* ISO 7932: 2004 (13)

*Salmonella spp* EN ISO 6579: 2002/Cor 1:2004 (14)

*Enterobacteriaceae* ISO 21528-2 (2004) (15)

Enumeration of colony-forming units of yeasts and/or moulds -- Colony-count technique at 25 degrees C ISO 6611: 2004 (16)

*Listeria monocitogenes* ISO-11290-2:1998 (17)

## RESULTS

In our study we found that the most common contamination were Enterobacteriaceae in 30.2% samples [95% CI 18.5-45.1], followed by AMC (aerobic mesophilic colony) in 21.3% samples [95% CI 17.6-25.4], and from molds in 20.8% sample [95% CI 17.6-24.3] with significant level with other microorganisms  $\chi^2=53.2$  p value resulted  $<0.01$ .

Total Coliform was found in 17.1% samples [95% CI 13.9-20.7], *Escherichia coli* in 12.3% samples [95% CI 9.7-15.4], yeast 10.4% [95% CI 8.1-13.2], *Salmonella* spp 4.8% [95% CI 2.1-10.7] and *Staphylococcus aureus* (1.7%) [95% CI 0.5-6.0]. *Listeria monocitogenes* and *Bacillus cereus* were not identified.

On the Figure 1 and Figure 2 are the percentage of microbial contamination and mycotic contamination found in day care facilities.

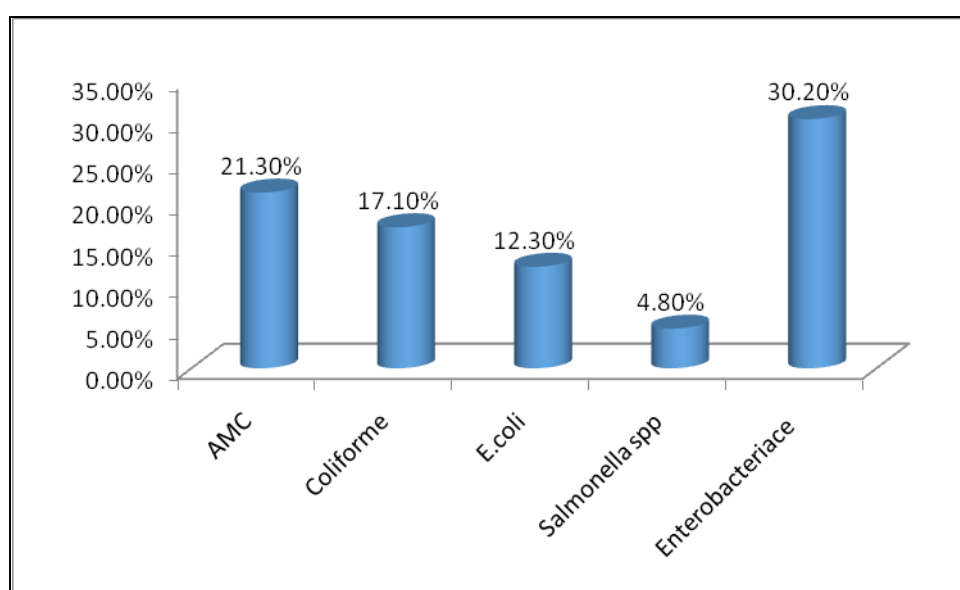


Figure 1 Bacterial contamination food and environmental samples

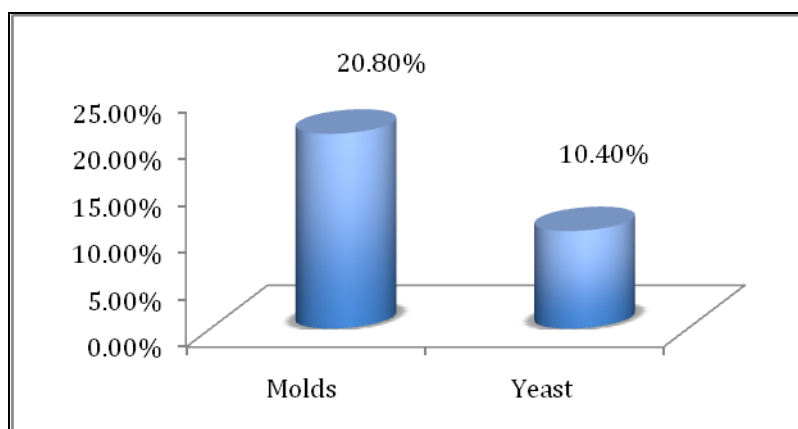


Figure 2 Mycotic contamination

These findings demonstrate that microbial contamination is present on food contact surfaces of child care facilities. Due to the high risk of foodborne illness associated with children, the possibility of cross-contamination from food service or non-food contact surfaces to foods is an aspect of food safety that requires more attention. Emphasis on training and the development of standard sanitation operating procedures is needed to reduce potential hazards. It is vital for child-care staff to wash their hands often and disinfect all surfaces, because even surfaces that appear clean can harbor microorganisms.

## CONCLUSION

Our study provides the extent of microbial diversity in daycare centers and suggested ways in which sanitation might be improved. This will increase the food safety for the children.

## REFERENCES

- 1 *Agriculture Secretary Tom Vilsack Thursday*, USDA Awards Center for Food Safety Research in Child Nutrition -Kansas Ag Connection - 04/15/2011
- 2 ([http://www.childrensdefense.org/site/PageServer?pagename=research\\_national\\_data\\_child\\_care\\_basics](http://www.childrensdefense.org/site/PageServer?pagename=research_national_data_child_care_basics)).
- 3 Food Safety Program A template to assist SA child care centers to develop and implement a food safety program - South Australia Department of Health VERSION 2 -APRIL 2008
- 4 *Staskel DM, Briley ME, Field LH, Barth SS. Nutritional Sciences, Department of Human Ecology, College of Natural Sciences, The University of Texas at Austin, TX 78712, USA. deanna@mail.utexas.edu <deanna@mail.utexas.edu>*
- 5 Todd, E., J. Greig, C. Bartleson, and B. Michaels. 2007. Outbreaks where food workers have been implicated in the spread of foodborne disease. Part 2. Description of outbreaks by size, severity, and settings. *J. Food Prot.* 70:1975-1993. [PubMed]
- 6 Petersen, N. J., and G. K. Bressler. 1986. Design and modification of the day care environment. *Rev. Infect. Dis.* 8:618-621. [PubMed]
- 7 De Cesare, A., B. W. Sheldon, K. S. Smith, and L. A. Jaykus. 2003. Survival and persistence of *Campylobacter* and *Salmonella* species under various organic loads on food contact surfaces. *J. Food Prot.* 66:1587-1594. [PubMed]
- 8 Evans, H., P. Madden, C. Douglas, G. Adak, S. O'Brien, T. Djuretic, P. Wall, and R. Stanwell-Smith. 1998. General outbreaks of infectious intestinal disease in England and Wales: 1995 and 1996. *Commun. Dis. Public Health* 1:165-171. [PubMed]

- 9 CDC. 2005. Preliminary FoodNet data on the incidence of infection with pathogens transmitted commonly through food selected sites. MMWR Morb. Mortal. Wkly. Rep. 54:352-356. [PubMed]
- 10 ISO 4833:2003 Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal method for the enumeration of microorganisms - Colony-count technique at 30 degrees C
- 11 ISO 16649-2:2001 Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal method for the enumeration of beta-glucuronidase-positive *Escherichia coli* -- Part 2: Colony-count technique at 44 degrees C using 5-bromo-4-chloro-3-indolyl beta-D-glucuronide
- 12 ISO 6888-3:2003 Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal method for the enumeration of coagulase-positive staphylococci (*Staphylococcus aureus* and other species) -- Part 3: Detection and MPN technique for low numbers
- 13 ISO 7932:2004 Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal method for the enumeration of presumptive *Bacillus cereus* -- Colony-count technique at 30 degrees C
- 14 ISO 6579:2002 /Cor 1:2004 Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal method for the detection of *Salmonella* spp.
- 15 ISO 21528-2:2004 Microbiology of food and animal feeding stuffs -- Horizontal methods for the detection and enumeration of Enterobacteriaceae -- Part 2: Colony-count method
- 16 ISO 6611:2004 (IDF 94:2004) Enumeration of colony-forming units of yeasts and/or moulds - - Colony-count technique at 25 degrees C
- 17 ISO 11290-2:1998/Amd 1:2004 Microbiology of Food and Animal Feeding Stuffs -- Horizontal Method for the Detection and Enumeration of *Listeria monocytogenes* -- Enumeration Method, Part II.

## **PROMOCIJA SPECIFIČNOG NUTRITIVNOG KVALITETA HRANE I DEKLARISANJE NUTRITIVNIH IZJAVA**

**Pregledni rad**

Božana Odžaković<sup>1</sup>, \*Slavica Grujić<sup>1</sup>, Nina Todorović<sup>1</sup>

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, V.S. Stepanović 73, 78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina, \*e-mail: grujiclavica@yahoo.com

Neke zemlje u Evropskoj uniji, kao i širom svijeta suočavaju se sa naglim povećanjem broja gojaznih i/ili pothranjenih osoba i bolesti povezanih sa ishranom, koje su uzrok velikih socijalnih i ekonomskih gubitaka. Stručnjaci u oblasti zdravlja traže rješenja, kako bi se smanjio rizik od daljeg razvoja identifikovanih problema. Cilj ovog rada je da se istaknu mogućnosti za razvoj novih prehrambenih proizvoda poboljšanog nutritivnog kvaliteta, koji imaju osnovne karakteristike hrane iz nacionalne kuhinje, a čiji razvoj proizvođačima može obezbjediti konkurentnost na ciljnom tržištu. Ekonomski uspjeh proizvoda zavisi od njihove mogućnosti da ponude kvalitet usaglašen sa potrebama potrošača. Razvojem proizvoda kvaliteta usaglašenog sa principima pravilne ishrane, proizvođači mogu doprinijeti kreiranju poslovnog ambijenta usmjerenog na poboljšanje nutritivnog kvaliteta cjelokupnog sistema snabdjevanja hranom i ishrane potrošača. Predstavljanje i reklamiranje posebnog kvaliteta proizvoda na tržištu omogućeno je isticanjem nutritivnih informacija, nutritivnih i zdravstvenih izjava, koje moraju biti jasne i lako razumljive. Državne institucije moraju obezbjediti deklarisanje tačnih, zasnovanih na dokazima, nutritivnih i zdravstvenih informacija, promociju zdravlja i stila života koji doprinosi očuvanju zdravlja. Obrazovanje potrošača i informisanje o važnosti navedenih stavova povećalo bi sposobnost pravilnog izbora hrane i postepeno mijenjanje navika potrošača, kako bi više važnosti dali kvalitetu hrane, individualne ishrane i očuvanju zdravlja.

Ključne riječi: nutritivni kvalitet hrane, deklarisanje nutritivnih izjava, pravilna ishrana

### **UVOD**

Naglo povećanje broja gojaznih i/ili pothranjenih osoba i bolesti povezanih sa ishranom, problemi su sa kojim se suočavaju neke zemlje članice Evropske unije, ali i širom svijeta. Stručnjaci u oblasti zdravlja traže rješenja, kako bi se smanjio rizik od daljeg razvoja identifikovanih problema, koji su uzrok velikih socijalnih i ekonomskih gubitaka. Promjene u uslovima rada i života, uticale su na mijenjanje potreba potrošača u pogledu kvaliteta hrane koja se konzumira [1-3], pa je sve više izraženo interesovanje za prehrambene proizvode koji mogu doprinijeti očuvanju ili poboljšanju opšteg zdravstvenog stanja organizma čovjeka. FAO i WHO organizacije (The Food and Agriculture Organization of the United Nations – FAO; the World Health Organization - WHO) su nadležne za izradu vodiča o hrani i ishrani, usaglašenih sa savremenim naučnim saznanjima i mišljenjima eksperata za oblasti koje se razmatraju. Prikupljene podatke oni prevode u definicije potreba potrošača, količine nutrienata i odgovarajuće preporuke na bazi nutrienata, kako bi se doprinijelo očuvanju zdravlja i pravilnoj ishrani pojedinaca, ali i stanovništva šire posmatrano [4-10].

Organizam čovjeka koristi hranu za zadovoljenje fizioloških potreba, za realizovanje različitih aktivnosti, za rast i reprodukciju [11]. Fiziološke potrebe organizma potrošači nastoje zadovoljiti

konzumiranjem optimalne količine ugljikohidrata, proteina, masti, vitamina i mineralnih materija. Osobe različite starosne dobi imaju različite potrebe u pogledu količine i nutritivnog kvaliteta hrane, odnosno ishrane, bez obzira na to da li su u pitanju novorođenčad, mala djeca, tinejdžeri, mlađe odrasle osobe, odrasle ili starije osobe [12, 13]. Činjenica je da se potrošači međusobno razlikuju prema navikama, pa neke osobe nastoje da se hrane pravilno, a druge jedu više nego što je potrebno, ili ne konzumiraju neke neophodne nutrijente u potrebnoj količini. Neodgovarajuća ishrana može da bude uzrok gojaznosti, pothranjenosti ili razvoja oboljenja povezanih sa ishranom. Istraživanja su pokazala da potrošači rado kupuju prehrambene proizvode sa dodatnom vrijednosti, označene i kao funkcionalni prehrambeni proizvodi, čime se otvara prostor za razvoj i ponudu na tržištu ove kategorije novih proizvoda [14, 15]. Kada se uporede sa klasičnim proizvodima slične vrste, kao proizvodi sa dodatnom vrijednosti mogu se označiti proizvodi specifičnog nutritivnog sastava, sa povećanim sadržajem jednog ili više vitamina i/ili minerala, kao i proizvodi sa većim sadržajem nutritivnih vlakana, smanjenim sadržajem energije, natrijuma, zasićenih masnih kiselina ili bez nekih sastojaka, koji se nalaze na listi alergena iz hrane.

Mala i srednja preduzeća obično nude proizvode za regionalno ograničeno tržište, pa je jasno da ekonomski uspjeh njihovih proizvoda zavisi od zadovoljenja potreba potrošača ponuđenom vrstom i kvalitetom proizvoda na istom tržištu [15-20]. Razvojem proizvoda kvaliteta usaglašenog sa principima pravilne ishrane, proizvođači mogu doprinijeti kreiranju poslovnog ambijenta uz održivo poslovanje usmjereno na poboljšanje nutritivnog kvaliteta cjelokupnog sistema snabdjevanja hranom i ishrane potrošača [21-23]. Predstavljanje i reklamiranje posebnog kvaliteta proizvoda na tržištu omogućeno je isticanjem nutritivnih informacija, nutritivnih i zdravstvenih izjava, koje moraju biti jasne i lako razumljive. Nadležne državne institucije propisuju uslove proizvodnje, kvaliteta i bezbjednosti prehrambenih proizvoda, deklarisanja i označavanja hrane, organizuju i realizuju kontrolu primjene zakonskih propisa [24-27]. Pružanjem informacija, koje obavezno moraju biti istaknute na upakovanim prehrambenim proizvodima, kao i označavanjem nutritivnih i zdravstvenih informacija, zasnovanih na dokazima, doprinosi se promociji zdravlja i stila života koji doprinosi očuvanju zdravlja [28, 29]. Obrazovanjem potrošača i informisanjem o važnosti navedenih stavova može se uvećati njihova sposobnost pravilnog izbora hrane i uticati na postepeno mijenjanje navika, kako bi više važnosti dali kvalitetu hrane, individualne ishrane i očuvanju zdravlja [21, 30, 31].

WHO Regional Committee for Europe [29] zastupa stav da se promovisanjem aktivnosti usmjerenih na poboljšanje nutritivnog kvaliteta prehrambenih proizvoda, kroz izmjenu receptura i odnosa sastojaka koji se koriste u proizvodnji, može se povećati dostupnost prehrambenih proizvoda nutritivnog kvaliteta prilagođenog savremenom potrošaču, a istovremeno smanjiti ponuda i konzumiranje visoko-energetskih prehrambenih proizvoda, koji sadrže zasićene masti, trans masne kiseline, šećere i soli. Proizvođači u prehrambenoj industriji mogu navedene preporuke koristiti kao vodič za planiranje razvoja novih funkcionalnih proizvoda, proizvoda modifikovanog nutritivnog sastava, koji je prilagođen potrebama određenih kategorija potrošača. Može se konstatovati da bi to bio značajan doprinos očuvanju i poboljšanju opšteg zdravstvenog stanja potrošača.

**Cilj** ovog rada je da se istaknu mogućnosti za razvoj novih prehrambenih proizvoda poboljšanog nutritivnog kvaliteta, koji imaju osnovne karakteristike hrane iz nacionalne kuhinje, a koji proizvođačima mogu obezbijediti konkurentnost na ciljnom tržištu.

## METODOLOGIJA RADA

U ovom radu će se kroz pregled savremenih, aktuelnih i naučno zasnovanih postavki ukazati na značaj razvoja novih prehrambenih proizvoda poboljšanog nutritivnog kvaliteta, koji proizvođačima



mogu obezbjediti konkurentnost na ciljnom tržištu i aktivno sudjelovanje u stvaranju preduslova za umanjeње rizika od razvoja bolesti povezanih sa ishranom.

Karakteristike kvaliteta hrane iz nacionalne kuhinje, koja ima tradiciju konzumiranja na određenom tržištu, mogu se koristiti kao osnova za modelovanje nutritivnog kvaliteta novih prehrambenih proizvoda, koji bi proizvođačima obezbjedili održivu proizvodnju i konkurentan status na tržištu.

Predstavljanje i reklamiranje posebnog kvaliteta novih proizvoda na tržištu, dio je aktivnosti koje informišu i animiraju potrošače. Da bi se to realizovalo, neophodno je donošenje odgovarajućih zakonskih propisa i uspostavljanje sistema kontrole primjene relevantnih propisa o informisanju potrošača o hrani, označavanju nutritivnih informacija, nutritivnih i zdravstvenih izjava na upakovanoj hrani.

Dat je pregled najvažnijih propisa u Bosni i Hercegovini (BA) i Evropskoj uniji (EU), preporuka za poboljšanje kvaliteta ishrane potrošača, kao i procedura koje se primjenjuju u EU, da bi se dobilo odobrenje za označavanje nutritivnih i zdravstvenih izjava na hrani. Osim toga, daje se obrazloženje za naglašenu potrebu za povećanje ponude različitih proizvoda poboljšanog nutritivnog kvaliteta, za obrazovanje i informisanje proizvođača u prehrambenoj industriji, kao i potrošača, o važnosti navedenih stavova, kako bi se povećala mogućnost i individualna sposobnost svake osobe da odabere hranu odgovarajućeg nutritivnog kvaliteta i poboljša svoje opšte zdravstveno stanje.

## **ZNAČAJ KVALITETA HRANE I ISHRANE POTROŠAČA**

### **Nepravilna ishrana i moguće posljedice**

Ubrzano širenje bolesti povezanih sa nepravilnom ishranom u posljednjih dvadeset godina bila je povod da se stručnjaci u oblasti medicine širom svijeta angažuju, kako bi se napravili radikalni koraci u cilju smanjenja rizika od daljeg širenja ovih identifikovanih problema [16]. Ispitivanja su pokazala da je u nekim zemljama, regionima i domaćinstvima u EU veoma zabrinjavajuće naglo povećanje broja osoba koje imaju prekomjernu tjelesnu masu, gojazne su ili pothranjene. Ovu pojavu prati i širenje bolesti povezanih sa nepravilnom ishranom, koje, iako nisu prenosive, predstavljaju problem. Osim toga, navedeno ima i negativan socijalni i ekonomski efekat za pojedince, porodice, društvo i države [29]. Ustanovljeno je da su najčešći faktori rizika od pojave oboljenja povezanih sa nepravilnom ishranom, između i unutar pojedinih populacija potrošača, povezani sa navikama i životnim stilom (ishranom, fizičkom aktivnosti, gojaznošću, pušenjem, konzumiranjem alkohola), više nego sa individualnom genetskom predispozicijom [32-34].

Prekomjerno konzumiranje hrane je postalo ozbiljna prijetnja za zdravlje velikog broja osoba, bez obzira na dob i starost [35-37]. Različiti faktori dovode čovjeka u situaciju da se prejede, značajne su navike ishrane koje se u porodici uče još od rane mladosti i često zadržavaju uz manje modifikacije, tokom životnog vijeka osobe. Jedan od tih važnih faktora je i emocionalno stanje čovjeka, pa pozitivne emocije obično utiču na povećan unos hrane [38]. Motivacija za jelo i užitek u tom činu, obično je veća kada je čovjek raspoložen, za razliku od trenutaka prožetih ljutnjom ili tugom. U svakom slučaju, sam čin izbora hrane je veoma važan i za proizvođače, jer zadovoljstvo potrošača ponuđenim kvalitetom proizvoda i pozitivan stav odlučuju i o frekvenciji prodaje tog prehrambenog proizvoda.

Rezultati istraživanja Svjetske zdravstvene organizacije - Regionalnog komiteta za Evropu [29], kao vodeće faktore rizika povezanih sa hranom identifikovali su povećanu tjelesnu masu ( $\text{body mass index} > 25 \text{ kg/m}^2$ ), povećano konzumiranje visokoenergetske hrane, zasićenih masti, trans masti, šećera i soli, ali i nedovoljno konzumiranje povrća, voća i integralnih žitarica. Gojaznost ( $\text{body mass index} > 30 \text{ kg/m}^2$ ) označena je kao faktor rizika za brojna oboljenja i stanja organizma, tako da je gojaznost uvrštena u Internacionalnu klasifikaciju bolesti WHO (WHO International Classification of Diseases). Rezultati istraživanja su pokazali, na osnovu grube procjene, da je oko

57.4% odraslih osoba sa  $\geq 20$  godina starosti (oba pola) prekomjerne tjelesne mase ili je gojazno, s tim da je problem još veći jer je ova pojava široko rasprostranjena i kod djece i adolescenata, naročito u zemljama Jugoistočne Evrope.

Da bi se smanjio rizik od daljeg razvoja identifikovanih rizika povezanih sa ishranom, preporuka je da se poseban prioritet da obrazovanju djece predškolskog uzrasta, tinejdžera i omladine, kao i odraslih osoba, kroz aktivnosti usmjerene na promociju i stimulisanje pravilne, raznovrsne ishrane i unos dovoljne količine esencijalnih nutrienata kroz hranu. Savremeni sistemi obrazovanja i informacione tehnologije mogu povećati dostupnost informacija o kvalitetu hrane i važnosti pravilne ishrane, što bi bio značajan doprinos mijenjenju navika i davanju većeg značaja očuvanju dobrog zdravstvenog stanja i smanjenju rizika od pojave nekih hroničnih oboljenja u toku razvoja, rasta i života svake osobe [32, 39].

## Principi pravilne ishrane

Kvalitet ishrane stanovnika često ima regionalna i nacionalna obilježja, kao odraz navika i tradicije u određenom geografskom području i u svakoj porodici. Istraživanja tržišta realizovana u Americi i Japanu su pokazala da veoma veliki broj ispitanika svakodnevno konzumiraju voće, čak preko 90% ispitanika [35] i da je česta pojava da žene, starije osobe i osoba sa višim nivoom obrazovanja dnevno konzumiraju više voća nego muškarci i djeca [40]. Istraživanja u Evropi su pokazala da socijalni status, uslovi života u posmatranom geografskom regionu i starosna dob ispitanika značajno utiču na znanje ispitanika o principima pravilne ishrane [19, 41].

**Pravilna ishrana** postala je jedna od važnijih oblasti interesovanja savremenog čovjeka. Čovjekovo zdravlje, kreativnost, efikasnost i raspoloženje direktno su uslovljeni kvalitetom i načinom ishrane koji svakodnevno primjenjuje. Naučnici, nutricionisti, kao i zdravstveni radnici zastupaju stav da treba uživati u raznim jelima i namirnicama, ali je važno da to bude u umjerenim količinama [4, 13]. Pravilna ishrana pomaže pojedincu da lakše realizuje svakodnevne aktivnosti, da se zaštiti od brojnih fizičkih i psihičkih oboljenja, ali i da se suoči sa problemima različite prirode. Da bi se realizovala pravilna ishrana, neophodno je poznavati njene osnovne principe.

**Racionalna ishrana** treba da obezbjedi izbalansiran odnos između količine unijete hrane i količine hrane utrošene u organizmu za odgovarajuće procese, kao što je termoregulacija, rad unutrašnjih organa, fizička aktivnost, itd. Odstupanje od ove ravnoteže dovodi do preobilne ili nedovoljne ishrane. **Uravnotežena ili umjerena ishrana** treba da obezbjedi optimalnu količinu hranjivih sastojaka, ali ne smije biti ni preobilna niti nedovoljna, ne samo u energetsom smislu, već i u pogledu unosa drugih hranjivih sastojaka. Može se obezbjediti konzumiranjem više obroka sa manjom količinom hrane u toku dana.

**Raznovrsna mješovita ishrana** obuhvata dva pojma: grupe namirnica i vrstu jela koje je potrebno konzumirati. Preporuka je da se u toku dana konzumiraju namirnice iz svih sedam grupa (žitarice i njihovi proizvodi, meso, riba, jaja i njihovi proizvodi, mlijeko i mliječni proizvodi, masti i ulja biljnog i životinjskog porijekla, povrće, voće, šećeri i proizvodi sa šećerom), odnosno iz pet grupa, ako se prikažu u formi piramide ishrane. Preporuke date u savremenim vodičima za pravilnu ishranu baziraju se na hrani (engl. Food-based dietary guidelines - FBDG) i grafički su ilustrovane, kako bi se olakšalo korištenje datih preporuka i vizuelno naglasio odnos različitih namirnica sličnih karakteristika kvaliteta, koje bi trebale biti uključene u izbalansiranu dijetu. Te ilustracije često sadrže i tekstualne poruke, čime je osmišljen format blizak potrošačima, pomoću kojeg lako mogu izabrati hranu iz pojedinih kategorija, bez potrebe za posebnim znanjem o nutrienatima sadržanim u hrani koju konzumiraju, ali im pomaže da si obezbjede pravilnu, izbalansiranu ishranu [42]. Ističe se važnost raznovrsne ishrane, izbalansiranog unosa nutrienata i fizičke aktivnosti, uz preporuke za

kontrolu tjelesne mase. Preporučeno je konzumiranje više žitarica, povrća, korjenastog povrća i voća, količinu masti treba ograničiti i birati na osnovu kvaliteta, a šećer i zaslađene proizvode treba konzumirati u „dovoljnoj količini“. U organizam treba unositi dovoljno vode svaki dan, smanjiti količinu soli, a alkoholna pića samo u ograničenim količinama.

Istraživanja su pokazala da uvažavanje principa pravilne ishrane može doprinijeti smanjenju pojavljivanja određenih oboljenja i da u prosjeku 80% slučajeva srčanih oboljenja, infarkta, dijabetesa tipa 2 i 40% slučajeva oboljenja od raka, može se izbjeći kroz poboljšanje stila življenja, uključujući aktivnosti povezane sa ishranom [43]. Kao potvrda aktivnosti usmjerenih ka smanjenju rizika od razvoja bolesti povezanih sa ishranom, gojaznosti i drugih oblika nepravilne ishrane i prijevremenog umiranja zbog bolesti nepravilne ishrane, u EU regionu je usvojen Evropski akcioni plana u oblasti hrane i ishrane (engl. European Food and Nutrition Action Plan), čiji je to strateški cilj [29].

### RAZVOJ NOVIH PREHRAMBENIH PROIZVODA

Veliki broj novih proizvoda doživi ekonomski neuspjeh, upravo zbog toga što u toku razvoja nisu uvažene ili su zanemarene neke od informacija koje su predstavljale indikatore potreba, želja i očekivanja ciljne grupe potrošača kojima je proizvod bio namijenjen [19, 20]. Aktivnosti usmjerene na poboljšanje kvaliteta poslovanja u prehrambenoj industriji treba da slijede potrebe tržišta, koje je podložno svakodnevnim promjenama [2, 44, 45]. Dugoročni ekonomski rast može se obezbjediti kroz pronalaženje puteva za konkurentnost na tržištu koja se oslanja na proizvodnju, distribuciju i korištenje znanja [30]. Jačanje konkurentnosti i razvoj, trebali bi doprinijeti izgradnji boljeg poslovnog okruženja, pa su oni izdvojeni kao važni ciljevi u strategiji razvoja Jugoistočne Evrope - South East Europe (SEE) 2020 strategy of the Regional Cooperation Council [46]. Istraživanje, tehnološki razvoji i inovacije u prehrambenoj industriji u skladu su sa navedenim preporukama i mogu imati značajnu ulogu u jačanju nacionalne ekonomije i zadovoljenja potreba na tržištu [30].

Ako se analiziraju zaključci Evropske komisije u izvještaju o napretku u Zemljama zapadnog Balkana - EC Progress reports for WBC [47] u kontekstu ograničenog napretka u oblasti istraživanja i inovacija, korisnom sugestijom može se smatrati navod da se realna osnova za razvoj može tražiti u malim i srednjim privrednim subjektima, kao kompanijama koje su u najvećem broju zastupljene u poslovnom okruženju u Bosni i Hercegovini. Veća, raznovrsnija ponuda prehrambenih proizvoda poboljšanog nutritivnog sastava, namijenjenih određenim kategorijama potrošača na ciljnom tržištu, može biti jedna od aktivnosti koja bi obezbjedila održivo poslovanje usmjereno na poboljšanje nutritivnog kvaliteta cjelokupnog sistema snabdjevanja hranom i ishrane potrošača u regionu. Kako bi se ubrzao rast i razvoj, potreban u cijelom regionu Jugoistočne Evrope (SEE), preduzeća moraju obezbjediti više inovativnosti [48]. Bez obzira na veličinu proizvodnog sistema, mala i srednja preduzeća mogu da obezbjede stratešku poziciju i konkurentnost na tržištu timskim radom i integrisanjem naučnih i tehničkih znanja usmjerenih na razvoj prehrambenih proizvoda, koji imaju kvalitet prilagođen preporukama za pravilnu ishranu, ali i identifikovanim potrebama i željama potrošača na ciljnom tržištu [22, 44, 49]. Na taj način se može obezbjediti ekonomski uspjeh preduzeća i učvrstiti status na tržištu u konkurentnom okruženju [17-20, 50].

U Izvještaju Evropske komisije za Zemlje zapadnog Balkana, o napretku u nauci, istraživanju i obrazovanju (EC Progress reports for WBC - progress made in Science, Research and Education) [47] ističe se da je dostignut samo djelimičan napredak u oblasti istraživanja i inovacija, kao i da je preporuka da se ekonomski oporavak treba oslanjati na jačanju domaće proizvodnje [30]. Dalje ulaganje u istraživanje i razvoj može biti podrška kreativnom radu i jačanju statusa na tržištu. Mala i srednja preduzeća u oblasti poslovanja sa hranom imaju mogućnost za napredak kroz ponudu

proizvoda, koji se u osnovi oslanjaju na hranu iz nacionalne kuhinje na datom tržištu. Može se očekivati da će potrošači pokazati interesovanje i brže prihvatiti nove proizvode poboljšanog nutritivnog kvaliteta koji imaju sastojke, način proizvodnje, izgled, aromu i ukus, slične proizvodima koje su navikli i koje vole konzumirati.

Imajući u vidu da je prerađivačka industrija značajan sektor industrije Republike Srpske i Bosne i Hercegovine, kao oblast u kojoj se može tražiti prostor za povećanje obima industrijske proizvodnje i zapošljavanja ili za pokretanje nove proizvodnje, može se izdvojiti prehrambena industrija i široke mogućnosti za povećanje obima proizvodnje, u pogledu količine i različitosti proizvoda čiji je kvalitet prilagođen savremenim standardima i principima pravilne ishrane, kao i proizvoda sa povećanim i/ili smanjenim sadržajem određenih nutrienata, ili bez nekih sastojaka. Može se reći da se kategorija hrane sa posebnom nutritivnom namjenom, još uvijek u relativno maloj količini i ograničenog asortimana nudi na tržištu Republike Srpske, iako može imati različitu namjenu: hrana za djecu određenog uzrasta, za osobe sa povećanom tjelesnom masom, hrana za osobe sa određenim zdravstvenim smetnjama, hrana namijenjena osobama sa povišenim krvnim pritiskom, hrana za osobe sa poremećajem metabolizma ugljikohidrata (šećerna bolest), hrana proizvedena bez natrijuma hlorida – kuhinjske soli, hrana sa smanjenim sadržajem određenih masti, šećera ili bez glutena, ili bez nekih sastojaka koji su uvršteni u listu potencijalnih alergena iz hrane, odnosno proizvodi za čiju proizvodnju su propisani posebni uslovi.

## INFORMISANJE POTROŠAČA O KVALITETU HRANE

### Obaveza označavanja informacija o kvalitetu i sastavu upakovane hrane

Da bi potrošači mogli ocjeniti i uporediti kvalitet prehrambenih proizvoda, moraju imati informacije o njihovim karakteristikama kvaliteta [19, 20, 44, 51]. Informacije se mogu odnositi na fizički aspekt posmatranja proizvoda, kao što je izgled i oblik proizvoda, vizuelno uočljiva senzorna svojstva, ali i boja i nijanse boje, da li je u skladu sa uobičajenim svojstvima, sastav ili struktura, sjajnost ili tip hrapavosti površine, homogenost, bistrina ili slično. U drugu grupu pokazatelja značajnih za potrošače, koji se mogu nazvati „spoljnim“, najčešće se navode: trgovačka marka ili „brend“, kvalitet štampe ambalaže ili etikete, trud koji je proizvođač uložio da bi zadovoljio estetski faktor, porijeklo proizvoda, mjesto i način skladištenja proizvoda, faktori vezani za bezbjednost konzumiranja itd.

Zakonom o hrani [24, 25] definisani su osnovni zahtjevi koji moraju biti ispunjeni u cilju obezbjeđenja visokog nivoa zaštite zdravlja ljudi i interesa potrošača vezano za hranu, kao i principi, nadležnosti i naučne pretpostavke ostvarivanja efikasne organizacije kontrole zdravstvene ispravnosti i kvaliteta hrane. Posebno su značajne informacije o proizvodu koje se moraju i/ili mogu dati na deklaraciji proizvoda. Deklarisanje i označavanje prehrambenih proizvoda ima za cilj informisanje i zaštitu potrošača kroz prikaz detaljnih informacija o stvarnom sastavu i karakteristikama kvaliteta proizvoda, na standardizovan, ujednačen, jednostavan i razumljiv način [27, 44]. U zavisnosti od toga o kojoj kategoriji potrošača se radi, oni mogu pokazati veće ili manje interesovanje za određene informacije o proizvodu. Obavezna deklaracija o hranjivoj vrijednosti podrazumjeva prikaz energetske vrijednosti, količine proteina, ugljenih hidrata, masti, s tim da se sadržaj obavezne deklaracije o hranjivoj vrijednosti, može se dopuniti oznakom količina jedne ili više supstanci (šećera, masnih kiselina, vlakna, natrijuma, vitamina i minerala), u formatu propisanom Pravilnikom [27]. Nutritivna informacija se izražava na 100 g ili 100 ml proizvoda, a mogu se označiti i u odnosu na količinu proizvoda sadržanog u porciji, ako je broj porcija označen na pakovanju.

Veoma je važno da se na upakovanoj hrani označi prisustvo ili mogućnost prisustva sastojaka koji mogu izazvati alergijske reakcije, kako bi bili ispravno informisani potrošači koji imaju problema sa alergijom, intolerancijom ili hiperosjetljivošću [27]. Pojava alergijskih reakcija kod sve većeg broja ljudi, koja utiče na njihov život i može uzrokovati stanja od veoma blage reakcije organizma, do potencijalno fatalne, bila je povod da se poduzmu određene aktivnosti u cilju boljeg i potpunijeg informisanja potrošača o sastavu hrane i obaveznom označavanju prisustva potencijalnih alergena, u hrani koja se nudi na tržištu. Pod izrazima ***alergija ili preosjetljivost na hranu*** misli se na imunološku reakciju organizma na neki od sastojaka hrane, koji identifikuje kao nepoznatu materiju (antigen). ***Alergenom*** se označava materija koja je nepoznata organizmu i može izazvati alergijsku reakciju, a najčešće alergija javljaju se na sastojke iz žitarica koje sadrže gluten, sastojke kravljeg mlijeka i mliječnih proizvoda, kikirikija i soje, orašastih plodova, jaja, rakova, školjki, riba, celera, sjemeni susama i nekih drugih proizvoda. Za razliku od navedenih, ***intolerancija ili nepodnošljivost neke hrane*** i/ili njenih sastojaka kod osjetljivih osoba je uzorkovana urođenim ili stečenim nedostacima u enzimatskom i imunološkom sistemu, koji je neophodan za probavu te hrane.

Pored generalnih zahtjeva za kvalitet i bezbjednost hrane koja se nudi na tržištu, regulisanih brojnim zakonskim propisima, odgovarajućim pravilnicima propisani su i specifični uslovi kvaliteta i bezbjednosti za hranu sa posebnom nutritivnom namjenom, kao i način pakovanja i označavanja posebnih informacija namjenjenih potrošačima. Veliki je broj nutrienata i drugih supstanci koje mogu biti prisutne u hrani, a imaju nutritivni ili fiziološki uticaj na organizam čovjeka, kao što su vitamini, mineralne materije, uključujući i elemente u tragovima, aminokiseline, esencijalne masne kiseline, vlakna, različite bioaktivne materije i drugo. To je bio povod da se označavanjem nutritivnog sastava proizvoda na deklaraciji daju informacije o energetsom sadržaju hrane, sadržaju proteina, ugljenih-hidrata, masti, vlakana, natrijuma ili ostalih mineralnih sastojaka i vitamina. **Hrana sa posebnom nutritivnom namjenom** se može opisati i kao hrana u koju su ugrađeni sastojci koji joj, pored nutritivnog značaja, daju svojstva sa specifičnim medicinskim ili fiziološkim djelovanjem. Takva hrana treba imati izgled sličan konvencionalnoj hrani i mora pokazivati očekivani funkcionalni efekat koji se dobija konzumiranjem uobičajene količine istog proizvoda [51, 52]. Nasuprot tome, visok unos masne hrane, povezan je sa pojavom gojaznosti [53-55].

Dio propisa o deklarisanju i označavanju hrane u Bosni i Hercegovini usaglašen je sa propisima Evropske unije, Regulation (EU) No 1169/2011 on the provision of food information to consumers [28], usvajanjem i primjenom Pravilnika o pružanju informacija potrošačima o hrani [27], ali još uvijek nisu usvojeni zakonski propisi o označavanju nutritivnih i zdravstvenih izjava na hrani, a time ni procedure koje je potrebno provesti da bi se dobilo odobrenje za označavanje nutritivnih i zdravstvenih izjava na hrani.

### **Označavanje nutritivnih ili zdravstvenih izjava na hrani**

Na tržištu se nudi veliki broj prehrambenih proizvoda koji pripadaju istoj kategoriji, ali se međusobno razlikuju u količini osnovnih sastojaka, nekoliko nutrienata ili koncentraciju svakog od njih pojedinačno. Mogućnost kombinovanja različitih sastojaka i metoda prerade predstavlja neograničen prostor za kreativan pristup razvoju novih proizvoda namjenjenih savremenom potrošaču. Konkurentni status na tržištu može se obezbjeđiti razvojem proizvoda iz kategorije funkcionalne hrane koji imaju kvalitet usaglašen sa principima pravilne ishrane i proizvoda namjenjenih osobama koje imaju određene zdravstvene smetnje ili potrebu za konzumiranje hrane sa povećanim ili smanjen sadržajem određenih nutrienata ili hranu koja ne sadrži neke sastojke [36, 37, 56, 57]. Izrazom ***funkcionalna hrana*** označava se hrana koja je namjenjena zadovoljenju



osnovnih nutritivnih potreba potrošača i koja ima dodatno nutritivno i fiziološko djelovanje u smislu poboljšanja opšteg, fizičkog ili intelektualnog stanja i/ili utiče na smanjenje rizika od razvoja određene bolesti [1, 33, 44].

Zbog kontinuiranog povećanja broja različitih prehrambenih proizvoda koji se nude i reklamiraju na tržištu, za lakšu ocjenu i upoređivanje njihovog kvaliteta, pored osnovnih podataka, mogu se označiti **nutritivne i zdravstvene izjave**, kao informacije o posebnim svojstvima proizvoda. Uslovi za označavanje i korištenja nutritivnih i zdravstvenih izjava na upakovanoj hrani, kao i oblik u kojem se one mogu prikazati, u Evropskoj uniji su definisane propisom Regulation (EC) No 1924/2006 on nutrition and health claims made on foods [26]. Osim toga, generalni zahtjevi za pružanje informacija potrošačima o hrani [27] dopunjeni su i objavljivanjem Vodiča za primjenu navedenog propisa, u kojem su data pojašnjenja za specifične procedure i uslove koji moraju biti ispunjeni da bi se dobilo odobrenje za označavanje zdravstvenih izjava [26].

Označavanje nutritivnih ili zdravstvenih izjava na hrani mora biti u skladu sa generalno prihvaćenim nutritivnim i zdravstvenim principima, a da bi se dobilo odobrenje za korištenje nutritivnih i zdravstvenih izjava, mora se provesti propisana procedura kojom se zahtjevaju naučno zasnovani dokazi opravdanosti zahtjeva [26]. Napravljena je i lista dozvoljenih nutritivnih izjava, sa jasno određenim uslovima za njihovo korištenje. Na taj način se potrošačima na jasan i razumljiv način pružaju pouzdane informacije o specifičnom nutritivnom kvalitetu hrane i ističe razlika između sličnih proizvoda koji se nude na tržištu.

**Nutritivna izjava** je svaka izjava koja kaže, sugeriše ili podrazumjeva da hrana ima pozitivna nutritivna svojstva zbog energije koju sadrži, sadrži u smanjenoj ili povećanoj količini ili ne sadrži; hranjive materije ili druge supstance koju sadrži, sadrži u smanjenoj ili povećanoj količini ili ne sadrži, a **komparativna nutritivna izjava** upoređuje količinu određenog nutrienata ili vrijednosti energije u više vrsta hrane. Klasifikacija nutritivnih i zdravstvenih izjava može se napraviti na osnovu izraza koja navodi da proizvod **sadrži** (naziv hranjive materije ili druge supstance), s tim da se takve izjave mogu koristiti samo tamo gdje se može dokazati da proizvod ima propisan kvalitet. Za vitamine i minerale koristi se nutritivna izjava označena izrazom **izvor**. Kada se nutritivna izjava **sadrži** koristi za označavanje grupe supstanci sa određenim funkcionalnim efektima, tada ona predstavlja **zdravstvenu izjavu**, za koju se mora provesti propisana procedura da bi se dobilo odobrenje za označavanje na proizvodu. Kada se nutritivne i zdravstvene izjave odnose na supstance koje se ne prikazuju na deklaraciji, propisano je da se informacije za ove supstance moraju prikazati u istom vidnom polju kao i nutritivne informacije.

Izraz **zdravstvena izjava** govori, sugeriše ili podrazumjeva da postoji veza između kategorije hrane, hrane ili jednog od njenih sastojaka i zdravlja. Zakonskim propisom [26] je napravljena podjela zdravstvenih izjava i propisane su različite procedure koje treba realizovati prilikom davanja odobrenja za njihovo isticanje na upakovanom proizvodu (autorizacije). Zdravstvene izjave obuhvataju izjave koje se odnose na funkcionalna svojstva nutrienata koja se ispoljavaju kroz njihovu fiziološku ulogu u rastu, razvoju i normalnoj funkciji čovjekovog tijela, kao i izjave o drugim funkcionalnim svojstvima koje sadrže informacije da se konzumiranjem namirnica ili njihovih sastojaka u kontekstu uobičajene ishrane može postići specifičan pozitivan efekat na normalnu funkciju ili biološku aktivnost čovjekovog tijela. Izjave koje se odnose na smanjenje rizika od pojave bolesti ukazuju na to da se konzumiranjem određene hrane ili sastojaka hrane u kontekstu uobičajene ishrane, smanjuje rizik od razvoja određene bolesti ili pogoršanja zdravstvenog stanja. Prilikom podnošenja zahtjeva za dobijanje odobrenja za korištenje određenih zdravstvenih izjava koje se odnose na ulogu nutritivnih ili drugih supstanci u rastu i razvoju, ili funkciji organizma čovjeka, gdje se naučni dokazi odnose na cijeli životni vijek čovjeka ili više od populacione grupe djece, posebno je naglašeno da se mora precizno navesti kategorija potrošača za koje je izjava

naučno potkrepljena i važeća. Takve studije treba da obezbjede dovoljan broj dokaza iz brojnih pravilno planiranih i realizovanih studija, a rezultati naučno-istraživačkog rada treba da obezbjede adekvatnu karakterizaciju hrane ili sastojaka hrane koji su odgovorni za zdravstveni efekat. Karakterizacija obuhvata analitičke procedure, rezultate i zaključke izvedene na osnovu provedenih studija o stabilnosti, kao i zaključke koji se odnose na uslove skladištenja i rok trajanja. Kvalitet metodologije realizovanja svake studije treba procjenjivati, uključujući plan realizovanja studije i statističke analize. Plan realizovanja studija i intervencija realizovanih na ljudima kao ispitanicima, treba posebno da obuhvati i odgovarajuću kontrolnu grupu, uzimajući u obzir vrstu i količinu hrane ili sastojaka hrane koju konzumiraju posmatrane grupe ispitanika. Statistička analiza prikupljenih podataka treba da se provodi primjenom priznatih metoda, uz sistematsku analizu svih dostupnih relevantnih naučno zasnovanih dokaza o tačnosti tvrdnji i kvaliteta priloženih dokaza.

Posebno su propisani uslovi za davanje odobrenja za *isticanje izjava koje se odnose na razvoj djece i zdravlje*, s tim da izraz *djeca* nije precizno definisan [26], ali se smatra da treba da se odnosi na period prestanka rasta mlade osobe. Starosna granica od 18 godina može se navesti, ali ta oznaka nije precizno određena. Uobičajeno je da se izrazom *bebe*, označavaju djeca mlađa od 12 mjeseci, a izrazom *mala djeca*, djeca uzrasta od 1 do 3 godine. Naglašeno je da zdravstvene izjave koje se odnose na smanjenje faktora rizika od pojave bolesti (sa ili bez pominjanja imena bolesti), koje se isključivo odnose na razvoj i zdravlje djece, mogu dobiti odobrenje za označavanje na određenom proizvodu samo ako je to naučno dokazano i odnosi se samo na djecu određenog uzrasta (starosne dobi). U tom slučaju, naučno dokazivanje opravdanosti određenih tvrdnji se sastoji od podataka dobijenih na osnovu studija koje su provedene sa djecom. Kao primjer se može navesti *zdravstvena izjava - kalcijum je dobar za rast djece*. Takve zdravstvene izjave se označavaju na prehrambenim proizvodima namjenjenim isključivo djeci i proizvodima koje oni obično konzumiraju, proizvodima na bazi obrađenih žitarica, hrani za bebe, kao što je propisano.

Nutritivne izjave na hrani mogu se tretirati kao važan alat za promovisanje očuvanja zdravlja i sprečavanje razvoja oboljenja povezanih sa nepravilnom ishranom, a posebno sa prekomjernom tjelesnom masom i gojaznošću [54]. Proizvodnjom, ispravnim označavanjem i promocijom prehrambenih proizvoda kvaliteta prilagođenog principima pravilne ishrane, proizvođači u prehrambenoj industriji mogu doprinijeti poboljšanju nutritivnog kvaliteta hrane koja se nudi na tržištu i kvalitetu ishrane potrošača [33, 37, 58].

## PROMOVISANJE POSEBNOG KVALITETA PROIZVODA

Zakonskim priopisima je određeno da se potrošačima mora omogućiti da biraju proizvode koji će na najbolji način zadovoljiti njihove želje, potrebe i očekivanja. Generalno posmatrano, postoji razlog za zabrinutost zbog različitih navika i kvaliteta ishrane potrošača, odnosno zbog odstupanja od preporuka nutricionista u manjoj ili većoj mjeri. Pored gojaznosti, problem predstavlja i činjenica da se ne pridržavaju preporuka za konzumiranje voća, povrća, dietalnih vlakana, integralnih žitarica, ali i zbog povećanog konzumiranja hrane sa većim sadržajem energije, zasićenih masti, šećera i soli [15]. Posljednjih godina evidentiran je nagli porast broja djece i mladih sa problemom prekomjerne tjelesne mase i gojaznosti u razvijenim zemljama, kao i u zemljama u razvoju, a posebno u područjima koja prolaze kroz brzu ekonomsku tranziciju [29, 32].

Čitanjem podataka označenih na deklaraciji ili ambalaži proizvoda potrošači mogu dobiti osnovne informacije o proizvođaču i proizvodu, iskoristiti ih za upoređivanje parametara kvaliteta sličnih proizvoda i izbor proizvoda koji bi u najvećoj mjeri trebao zadovoljiti njihove individualne nutritivne potrebe [59-61]. Nivo obrazovanja i znanje o hrani i ishrani, ekonomski status i drugi

različiti faktori, nalaze se u interakciji i utiču na interesovanje potrošača za sastav i nutritivni kvalitet proizvoda koje kupuju. Specifični uslovi čuvanja, pripremanja ili korištenja, rok trajanja ili upotrebe proizvoda, važne su informacije za zdravstvenu bezbjednost i konzumiranje upakovanih prehrambenih proizvoda. Sve navedeno ukazuje na potrebu za izradu vodiča za pravilnu ishranu i intenzivno promovisanje istih preporuka. Optimalne količine hrane i esencijalnih nutrienata koje je potrebno konzumirati u toku dana moraju se odrediti na osnovu rezultata naučno-istraživačkog rada zdravstvenih radnika i nutricionista. Osim toga, veoma je važno da se ispita interakcija određene vrste i količine pojedinih nutrienata, koji se kroz hranu unose u organizam čovjeka i rizik od hroničnih oboljenja [12]. Prehrambena industrija može postati važna karika u realizovanju ovih aktivnosti, ako proizvođači više pažnje posvete nutritivnom kvalitetu svojih proizvoda i prilagode ih potrebama savremenih potrošača, koji uvažavaju principe pravilne ishrane, kojima se preporučuje konzumiranje veće količine voća, povrća i integralnih žitarica, a ograničeno konzumiranje zasićenih masti, trans-masnih kiselina, šećera i soli [29].

Predstavljanje i reklamiranje posebnog kvaliteta proizvoda na tržištu omogućeno je isticanjem obaveznih podataka, nutritivnih informacija, kao i nutritivnih i zdravstvenih izjava na upakovanoj hrani, koje moraju biti jasne, precizne, obrazložene i lako razumljive. Ipak, jasno je da su potrošači važni za balans između ponude i tražnje na tržištu. Oni biraju hranu na osnovu stečenih ili formiranih navika, prethodnog iskustva ili znanja o principima pravilne ishrane, a samo neki od njih upoređivanjem osnovnih informacija označenih na ambalaži ili etiketi upakovane hrane [62-66], kao i specifičnih informacija o kvalitetu proizvoda, nutritivnom sastavu, funkcionalnim svojstvima određenih sastojaka i istaknutim nutritivnim i/ili zdravstvenim izjavama [67-70].

Promotivne aktivnosti trebaju privući pažnju potrošača isticanjem informacija o specifičnom nutritivnom kvalitetu proizvoda, važnosti pravilnog izbora hrane i kvaliteta ishrane za poboljšanje opšteg zdravstvenog stanja organizma čovjeka. Sve prethodno navedeno neće dati očekivane rezultate, ako se ne obezbjedi dodatno obrazovanje i osposobljavanje potrošača svih uzrasta i kategorija, za korištenje dostupnih informacija o nutritivnom kvalitetu hrane i ishrane. Potrošače interesuje senzorni i nutritivni kvalitet i bezbjednost hrane koju konzumiraju, ali njihovo individualno znanje o kvalitetu hrane, ishrane i o deklarisanju i označavanju upakovane hrane utiče na to koliko će koristiti informacije označene na upakovanoj hrani [44, 65, 66, 67]. Dodatno obrazovanje i informisanje potrošača o principima pravilne, uravnotežene ishrane i kvalitetu hrane može uticati na porast interesovanja za nutritivni kvalitet i izbor hrane zasnovan na nutritivnim informacijama koje su označene na ambalaži proizvoda, a obrazovne institucije mogu se označiti kao okruženje pogodno za promociju i podršku stila života koji doprinosi očuvanju zdravlja čovjeka.

Jasno je da unapređenje poslovne klime i konkurentnosti predstavljaju osnovne preduslove za obezbjeđenje stabilnog privrednog rasta i prosperiteta neke države, a oni se mogu obezbijediti jačanjem proizvodnih sistema i otvaranjem novih radnih mjesta. Razvoj novih proizvoda poboljšanog nutritivnog kvaliteta, koji se oslanjaju na nacionalnu kuhinju, otvara prostor za širenje proizvodnje u toj oblasti [67]. Da bi se proizvodila i nudila na tržištu hrana sa posebnom nutritivnom namjenom, ona mora imati kvalitet prilagođen određenim kategorijama potrošača na ciljnom tržištu, ali i visok nivo ukupnog senzornog kvaliteta, da bi privukla njihovu pažnju i ispunila očekivanja. Važna karika u realizovanju ovih aktivnosti su visokoobrazovani stručni kadrovi, koji su sposobni da objedine naučna, stručna i tehnička znanja u razvoju proizvoda sa posebnom nutritivnom namjenom [20, 22, 44, 51]. Državne institucije moraju obezbijediti kontrolu primjene zakonskih propisa koji regulišu oblasti poslovanja sa hranom, deklarisanje tačnih nutritivnih i zdravstvenih informacija zasnovanih na dokazima, promociju zdravlja i stila života koji doprinosi očuvanju zdravlja, a obrazovanje potrošača i informisanje o važnosti navedenih stavova



povećalo bi njihovu sposobnost pravilnog izbora hrane i postepeno mijenjanje navika, kako bi više važnosti dali kvalitetu hrane, individualne ishrane i očuvanju zdravlja.

## ZAKLJUČCI

Savremeni potrošači sve više interesovanja pokazuju za pravilnu, uravnoteženu ili umjerenu ishranu, koja podrazumijeva konzumiranje optimalne količine hranjivih sastojaka kroz obroke. Ipak, još uvijek je izražen problem pojave gojaznosti i oboljenja povezanih sa nepravilnom ishranom. Kroz pregled savremenih, aktuelnih i naučno zasnovanih postavki u radu se ističe značaj razvoja novih prehrambenih proizvoda poboljšanog nutritivnog kvaliteta, usaglašenog sa principima pravilne ishrane, čime se proizvođačima otvara mogućnost za kreiranje poslovnog ambijenta usmjerenog na poboljšanje nutritivnog kvaliteta cjelokupnog sistema snabdjevanja hranom i ishrane potrošača. Preporuka je da se karakteristike kvaliteta hrane iz nacionalne kuhinje, koja ima tradiciju konzumiranja na određenom tržištu, koriste kao osnova za modelovanje nutritivnog kvaliteta novih prehrambenih proizvoda, koji bi proizvođačima obezbjedili održivu proizvodnju i konkurentan status na tržištu. Za poboljšanje kvaliteta ishrane potrošača u Republici Srpskoj, Bosni i Hercegovini i u drugim zemljama u razvoju, od velikog značaja može biti harmonizovanje svih bitnih propisa o hrani na nacionalnom nivou sa internacionalnim, kojim se definišu standardi kvaliteta i uslovi stavljanja hrane na tržište. Da bi sve navedene aktivnosti dale očekivane rezultate, neophodno je i dodatno informisanje i obrazovanje potrošača o važnosti pravilne ishrane i stimulisanje postepenog mijenjanja loših navika pojedinih kategorija potrošača i individua. Na taj način, svaka osoba bi lakše mogla odabrati hranu odgovarajućeg nutritivnog kvaliteta u zavisnosti od njenih potreba ili želja, a istovremeno kontrolisati kvalitet svoje ishrane.

## LITERATURA

1. Gray, J., Armstrong, G., Farley, H.: Opportunities and constraints in the functional food market. *Nutrition & Food Science*, **33**(5) (2003), 213-218.
2. Hansen, B., and T.R. Hamilton: Factors distinguishing small firm growers and non-growers. *International Small Business Journal*, **29**(3) (2011), 278–294.
3. Bruschi, V., Teuber, R., Dolgoplova, I.: Acceptance and willingness to pay for health-enhancing bakery products – Empirical evidence for young urban Russian consumers. *Food Quality and Preference*, **46**(2015), 79–91.
4. Batrinou, A.M., and A. Kanellou: Healthy food options and advertising in Greece. *Nutrition & Food Science*, **39**(5) (2009), 511-519.
5. Burlingame, B., Nishida, C., Uauy, R., Weisel, R.: Fats and Fatty Acids in Human Nutrition: Introduction. *Ann. Nutr. Metab.*, **55**(2009), 5–7.
6. Stewart-Knox, B., Sharron Kuznesof, S., Robinson, J., Rankin, A., Orr, K., Duffy, M., Poínhos, R., Vaz de Almeida, M.D., Macready, A., Gallagher, C., Berezowska, A., Fischer, A.R.H., Navas-Carretero, S., Riemer, M., Traczyk, I., Gjellstad, I.M.F., Mavrogianni, C., Frewer, L.J.: Factors influencing European consumer uptake of personalised nutrition. Results of a qualitative analysis. *Appetite*, **66**(2013), 67–74.
7. Richards, G., Malthou, A., Smith, A.: The Diet and Behaviour Scale (DABS): Testing a New Measure of Food and Drink Consumption in a Cohort of Secondary School Children from South West of England. *Journal of Food Research*, **4**(3) (2015), 148-161.
8. Pescud, M., and S. Pettigrew: Children's Family Dinner Experiences and Attitudes. *Journal of Research for Consumers*, **18**(2010), 1-6.
9. Bugge, A.B.: Why Are Alternative Diets Such as “Low Carb High Fat” and “Super Healthy

- Family” So Appealing to Norwegian Food Consumers? *Journal of Food Research*, **4**(3) (2015) 89-102.
10. Castura, J.C., Antunez, L., Gimenez, A., Ares G.: Temporal Check-All-That-Apply (TCATA): A novel dynamic method for characterizing products. *Food Quality and Preference*, **47**, Part A (2016), 79-90. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodqual.2015.06.017>.
  11. World Health Organization Regional Office for Europe. 2013a. Health 2020 A European policy framework and strategy for the 21st century. Accessed on 27.08.2015. [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0011/199532/Health2020-Long.pdf?ua=1](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0011/199532/Health2020-Long.pdf?ua=1).
  12. Smit, L.A., Mozaffarian, D., Willett, W.: Review of Fat and Fatty Acid Requirements and Criteria for Developing Dietary Guidelines. *Ann. Nutr. Metab.*, **55**(2009), 44–55.
  13. Apekey, T.A., Morris, A.J.E., Fagbemi, S., Griffiths, G. J.: Low-fat diet: case study of a cardiology patient. *Nutrition & Food Science*, **40**(2) (2010), 235-242.
  14. Chen, M.-F.: The mediating role of subjective health complaints on willingness to use selected functional foods. *Food Quality and Preference*, **22**(2011), 110–118.
  15. Feldman, C., Harwell, H., Brusca, J.: Using student opinion and design inputs to develop an informed university foodservice menu. *Appetite*, **69**(2013), 80–88.
  16. World Health Organization. Regional Office for the Eastern Mediterranean - WHO ROEM. (2012). *Promoting a healthy diet for the WHO Eastern Mediterranean Region: user-friendly guide* / World Health Organization. Regional Office for the Eastern Mediterranean. [http://applications.emro.who.int/dsaf/emropub\\_2011\\_1274.pdf](http://applications.emro.who.int/dsaf/emropub_2011_1274.pdf). Accessed on 27.08.2015.
  17. Grunert, K.G., Jensen, B.B., Sonne, A.M., Bruns, K., Byrne, D.V., Clausen, C., Friis, A., Holm, L., Hyldig, G., Kristensen, N. H., Lettl, C., Scholderer, J.: User-oriented innovation in the food sector: relevant streams of research and an agenda for future work. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(11) (2008), 590-602.
  18. van Trijp, H.C.M., and E. van Kleef: Newness, value and new product performance. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(11) (2008), 562-573.
  19. Grujić, S. and R. Grujić: Food product development as opportunity for success or survival in the market, 6th Central European Congress on Food. CEFood, Novi Sad, Serbia, 23 - 26. 05. 2012., 1202-1206.
  20. Grujić, S.: Sensory evaluation of food products quality and acceptability. Faculty of Technology, University of Banja Luka, Bosnia and Herzegovina. (2015).
  21. Luchs, M., Naylor, R. W., Rose, R. L., Catlin, J. R., Gau, R., Kapitan, S., Mish, J., Ozanne, L., Phipps, M., Simpson, B., Subrahmanyam, S., Weaver, T. Toward a Sustainable Marketplace: Expanding Options and Benefits for Consumers. *Journal of Research for Consumers*, **19** (2011), 1-12.
  22. Ragona, M., Raley, M., Sijtsema, S.J., Frewer, L.J.: Better communication for successful food technology development: A Delphi study. In: 2<sup>nd</sup> AIEAA Conference – Between Crisis and Development: which Role for the Bio-Economy, Parma, 6-7. 06. 2013., 1-10.
  23. Goossens, J.F.: A new business potential for the future? *Agro FOOD Indusrtly Hi Tech.*, **27**(2) (2016), 16-19.
  24. European Parliament and of the Council Regulation (EC) No 178/2002 of 28 January 2002, laying down the general principles and requirements of food law, establishing the European Food Safety Authority and laying down procedures in matters of food safety. *Official Journal*, L 031, 01/02/2002, pp.1–24.
  25. Vijeće ministara BiH. Zakon o hrani, Službeni glasnik Bosne i Hercegovine, **50** (2004).
  26. European Parliament and Council. Regulation (EC) No 1924/2006 on nutrition and health claims made on foods. *Official Journal of the EU*, 30.12.2006, L 404, 9.
  27. Vijeće ministara BiH. Pravilnika o pružanju informacija potrošačima o hrani. Službeni glasnik Bosne i Hercegovine, **68** (2013).
  28. European Parliament and the Council Regulation (EU) No 1169/2011 on the provision of

food information to consumers, amending Regulations (EC) No 1924/2006 and (EC) No 1925/2006 of the European Parliament and of the Council, and repealing Commission Directive 87/250/EEC, Council Directive 90/496/EEC, Commission Directive 1999/10/EC, Directive 2000/13/EC of the European Parliament and of the Council, Commission Directives 2002/67/EC and 2008/5/EC and Commission Regulation (EC) No 608/2004, Official Journal of the European Union, 25.10. 2011, L 304, 18-63.

29. WHO Regional Committee for Europe – WHO RCE. (2014). *European Food and Nutrition Action Plan 2015–2020*. EUR/RC64/14, + EUR/RC64/Conf.Doc./8, [Online], Available on: [http://www.euro.who.int/\\_data/assets/pdf\\_file/0008/253727/64wd14e\\_FoodNutAP\\_140426.pdf](http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0008/253727/64wd14e_FoodNutAP_140426.pdf). Accessed on 27.08.2015
30. EVAL-INNO Ed. (2012). Research, Technological Development and Innovation Evaluation Standards. SEE Transnational Cooperation Programme, Project Fostering Evaluation Competencies in Research, Technology and Innovation in the SEE Region. Publisher and editor EVAL-INNO. Wien. Austria. Accessed on 27.08.2015. [http://wbc-rti.info/object/document/14454/attach/0\\_Evaluation\\_Standards\\_SCREEN\\_ENGLISH\\_OK.pdf](http://wbc-rti.info/object/document/14454/attach/0_Evaluation_Standards_SCREEN_ENGLISH_OK.pdf).
31. Carr, J., Decreton, L., Qin, W., Rojas, B., Rossochacki, T., wen Yang, Y. Social media in product development: Food Quality and Preference, **40**, Part B (2015), 354–364.
32. Sanders, T.A.B.: Fat and Fatty Acid Intake and Metabolic Effects in the Human Body. *Ann. Nutr. Metab.*, **55**(2009), 162–172.
33. Jeżewska-Zychowicz, M., Jeznach M., Kosicka-Gębska M.: Consumers' Interests in Sweets with Health-Promoting Properties and Their Selected Determinants. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **63**(1) (2013), 43-48.
34. Ares, G., Mawad, F., Giménez, A., Maiche, A.: Influence of rational and intuitive thinking styles on food choice: Preliminary evidence from an eye-tracking study with yogurt labels. *Food Quality and Preference*, **31**, (2014), 28–37.
35. Kobayashi F.: Assessing body types, diet, exercise, and sedentary behavior of American and Japanese college students. *Nutrition & Food Science*, **37**(5) (2007), 329-337.
36. Lassale, C., Galan, P., Castetbon, K., Péneau, S., Méjean, C., Hercberg, S., Kesse-Guyot, E.: Differential association between adherence to nutritional recommendations and body weight status across educational levels: a cross-sectional study. *Prev. Med.*, **57** (5) (2013), 488–493.
37. Krömker, D., Stolberg, A., Müller, C., Tian, Z., Parlesak, A.: Is Adolescent Body Weight Associated With Parental Beliefs About Overweight, Attitudes Towards Food, and the Home Environment? *Journal of Food Research*, **4**(2) (2015), 104-118.
38. Tirelli, C., Martínez-Ruiz, M.P., Gómez-Ladrón-De-Guevara, R.: Major influences on buying decision processes by international university students. Differences by continent of origin. *Appetite*, **71** (2013), 104–112.
39. Tatlow-Golden, M., Hennessy, E., Dean, M., Hollywood, L.: 'Big, strong and healthy'. Young children's identification of food and drink that contribute to healthy growth. *Appetite*, **71** (2013), 163–170.
40. Bandoni, D.H., De Moura Bombem, K.C., Lobo Marchioni, D.M., Constante Jaime P.: The influence of the availability of fruits and vegetables in the workplace on the consumption of workers. *Nutrition & Food Science*, **40**(1) (2010), 20-25.
41. Grunert, K.G., Wills, J., Fernández Celemín, L., Lähteenmäki, L., Scholderer, J., Bonsmann S. S.: Socio-demographic and attitudinal determinants of nutrition knowledge of food shoppers in six European countries. *Food Quality and Preference*, **26**(2) (2012), 166–177.
42. European Food Information Council (EUFIC). 2009. EUFIC Review. Food-Based Dietary Guidelines in Europe. Dostupno na: <http://www.eufic.org/article/en/expid/food-based-dietary-guidelines-in-europe/>. 19.06.2014.
43. World Health Organisation – WHO. 2011. Global status report on noncommunicable diseases

2010. Description of the global burden of NCDs, their risk factors and determinants. [http://www.who.int/nmh/publications/ncd\\_report\\_full\\_en.pdf](http://www.who.int/nmh/publications/ncd_report_full_en.pdf). Accessed on 27.08.2015
44. Grujić, S. i R. Grujić: Razvoj novih prehrambenih proizvoda. Zvornik, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Istočnom Sarajevu (BA) (2011).
45. Grujić, S., and D. Lukajić: Improving the quality of business in the food industry developing new functional products. *Kvalitet & izvrsnost*, **3-4** (2013), 38-44.
46. Regional Cooperation Council - RCC. South East Europe 2020 - SEE2020 Strategy (updated). Jobs and Prosperity in a European Perspective. (2013) <http://wbc-rti.info/object/document/14428/attach/SEE2020-Strategy.pdf>. Accessed on 27.08.2015.
47. European Commission. Bosnia And Herzegovina 2014 Progress Report. Accompanying the document Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions - Enlargement Strategy and Main Challenges 2014-2015. Commission Staff Working Document {COM(2014) 700 final}, Brussels, 8.10.2014 SWD(2014) 305 final. <http://wbc-rti.info/object/document/14457>.
48. Regional Cooperation Council - RCC. Balkan Business Barometer 2015. Business Opinion Survey. Analytical report. Regional Cooperation Council Secretariat (RCC), Sarajevo, Bosnia and Herzegovina. (2015). Accessed on 27.08.2015. [www.rcc.int.http://wbc-rti.info/object/document/14430/attach/RCC\\_BalkanBarometer2015\\_BusinessOpinion\\_FIN\\_forWeb.pdf](http://wbc-rti.info/object/document/14430/attach/RCC_BalkanBarometer2015_BusinessOpinion_FIN_forWeb.pdf)
49. Zanella, M., Ciappellano, S.G., Venturini, M., Tedesco, E., Manodori, L., Benetti F.: Nutraceuticals and nanotechnology. *Dietary Ingredients & Supplements*, **26**(4) (2015), 26-31.
50. Benner, M., Geerts, R.F.R., Linnemann, A.R., Jongen, W.M.F., Folstar, P., Cnossen, H.J.: A chain information model for structured knowledge management: towards effective and efficient food product improvement. *Trends in Food Science & Technology*, **14**(2003), 469–477.
51. Grujić, S. i N. Spaho: Potrebe potrošača i kvalitet prehrambenih proizvoda. Univerzitet u Sarajevu, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet. Sarajevo (BiH) (2010).
52. De Abreu, E.S., Garbelotti, M.L., Torres, E.A.F.S.: Dietary fiber consumption and composition of foods in “by-the-kilo” restaurants. *Nutrition & Food Science*, **35**(6) (2005), 386-392.
53. van Trijp, C.M.H., and A.I.van der Lans: Consumer perceptions of nutrition and health claims. *Appetite*, **48** (2007), 305–324.
54. Hess, R., Visschers, V.H.M, Siegrist, M.: The role of health-related, motivational and sociodemographic aspects in predicting food label use: a comprehensive study. *Public Health Nutrition*, **15**(3) (2011), 407–414.
55. Visschers, H.M.V, Hartmann, C., Leins-Hess, R., Dohle, S., Siegrist, M.: A consumer segmentation of nutrition information use and its relation to food consumption behaviour. *Food Policy*, **42** (2013), 71–80.
56. Nocella, G., and O. Kennedy: Food health claims – What consumers understand. *Food Policy*, **37** (2012), 571–580.
57. Grunert K.G., Wills J.M., Fernandez-Celemin L.: Nutrition knowledge, and use and understanding of nutrition information on food labels among consumers in the UK. *Appetite*, **55** (2010), 177-189.
58. Bialkova, S., and C.M.H. van Trijp: An efficient methodology for assessing attention to and effect of nutrition information displayed front-of-pack. *Food Quality and Preference*, **22** (2011), 592–601.
59. Stran, K.A., and L.L. Knol: Determinants of Food Label Use Differ by Sex. *J. Acad. Nutr. Diet.*, **113** (2013), 673-679.
60. Soederberg Miller, L.M. Cassady, L.D.: The effects of nutrition knowledge on food label use.

- A review of the literature. *Appetite*, **92** (2015), 207-216.
61. Tarabella, A., and B. Burchi: The role of nutrition and health claims in consumers' perception. Creating educational paths to resolve information asymmetries caused by promotion and marketing activities regarding foodstuffs. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, **46** (2012), 2173 – 2177.
  62. Bialkova, S., Grunert, K.G., van Trijp, H.: Standing out in the crowd: The effect of information clutter on consumer attention for front-of-pack nutrition labels. *Food Policy*, **4**(1) (2013), 65–74.
  63. van Herpen, E., and H.C.M. van Trijp: Front-of-pack Nutrition Labels. Their Effect on Attention and Choices when Consumers Have Varying Goals and Time Constraints, *Appetite*, **57** (2011), 148-160.
  64. Saarela, A.M., Keinänen, A.R., Rissanen, L.R.: Energy Profiles and Nutrition Information in Food Product Categories Selected in Finnish Grocery Stores, Considered from a Weight Management Perspective. *Journal of Research for Consumers*, **21** (2012), 1-17.
  65. Grujić, S., Grujić, R., Petrović, Đ., Gajić, J.: Knowledge of food quality and additives and its impact on food preference. *Acta Sci. Pol. Technol. Aliment.*, **12**(2) (2013a), 215-222.
  66. Grujić S., Grujić R., Petrović Đ., Gajić J.: The Importance of Consumers' Knowledge about Food Quality, Labeling and Safety in Food Choice. *Journal of Food Research*, **2**(5) (2013b), 57-65.
  67. Grujić S., i Grujčić M.: Consumer's research for new functional bakery product development. *Applied Technologies and Innovations*, **12**(1) (2016), 1-16.
  68. Azman, N. and S.Z. Sahak: Nutritional Label and Consumer Buying Decision: A Preliminary Review. In 4th International Conference on Marketing and Retailing 2013, 15 May 2014, INCOMaR 2013. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 130, 490–498.
  69. Wills, J.M., Bonsmann, S.S.G., Kolka, M., Grunert, K.G.: European consumers and health claims: attitudes, understanding and purchasing behaviour. *Proceedings of the Nutrition Society*, **71** (2012), 229–236.
  70. Yan, M.R., Brown, D., Parsons, A., Whalley, G. ., Hamid, N., Kantono, K., Donaldson, B., Rush, E.: Branding, Ingredients and Nutrition Information: Consumer Liking of a Healthier Snack. *Journal of Food Research*, **4**(5) (2015), 64-72.

## **FOOD PRODUCTS' SPECIFIC NUTRITIVE QUALITY PROMOTION AND NUTRITION CLAIMS LABELLING**

Božana Odžaković<sup>1</sup>, \*Slavica Grujić<sup>1</sup>, Nina Todorović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, \*e-mail: grujiclavica@yahoo.com

Some countries in the EU and worldwide, face with rapid acceleration in the rates of overweight, obesity, under-nutrition and diet-related diseases that have high social and economic costs. Health professionals are searching for solutions to reduce the risk of further development of identified problems. The aim of the paper was to highlight the opportunities for development of new food products with improved nutritive quality that rely on basic characteristics of food from national cuisines, which could ensure competitiveness in the target market. The economic success of the products depends on their capability to offer user-oriented product quality. Producers could contribute to creating healthy food environment related to the improving of nutritional quality of food related system and consumers' diet, by developing new products that follow the principles of healthy nutrition. The products' specific quality presentation and promotion on the market by nutritive information, nutrition and health claims labelling on the product, should be clear and easy-to-understand. The national institutions must ensure accurate and evidence-based nutrition and health claims labelling, promoting health and support healthful behaviour. Consumers' education and information about their meaning could improve ability for healthy choices and gradually change perceived value of food, personal nutrition and health.

Key words: nutritive quality of food, nutrition claims labelling, healthy nutrition

## RAZVOJ NOVOG PROIZVODA - VOĆNOG PRELIVA SA SOKOM NARANDŽE

Naučni rad

Slavica Grujić<sup>1\*</sup>, Božana Odžaković<sup>1</sup>

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosna i Hercegovina, \*e-mail: grujicstavica@yahoo.com

Sok narandže je zbog prijatne arome omiljeni sastojak brojnih proizvoda od voća i konditorskih proizvoda. Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita mogućnost proizvodnje voćnog preliva sa sokom narandže, koristeći pektin kao aditiv pogodan za modifikovanje viskoziteta proizvoda. Potrošači imaju unaprijed formiranu viziju očekivanog kvaliteta proizvoda, kao što su viskozitet, ukus i aroma, a proizvođači moraju koristiti znanje da bi ispunili ta očekivanja. Kao osnovni sastojci korišteni su sok narandže, šećer, aditivi (pektin, limunska kiselina), voda, zamućivač i aroma. Senzorna svojstva i parametri kvaliteta (suva materija, ukupna kiselost) svakog od 8 proizvedenih uzorka su analizirani, a receptura prvog je modifikovana za proizvodnju narednog, kako bi se postigao očekivani kvalitet. Kod finalnog proizvoda dodatno su određeni CIEL\*a\*b\* parametri boje i viskozitet. Rezultati su potvrdili da se preciznim balansiranjem pojedinih parametara u recepturi može postići odgovarajući viskozitet proizvoda i željena senzorna svojstva. Kvantitativna deskriptivna analiza odabranih senzornih svojstava preliva potvrdila je da on ima jasnu, žutu boju i sjajnu površinu, prepoznatljivu aromu narandže, osvježavajući slatko-kiseli ukus, umjerenu gustinu i viskozitet. Određeni su parametri kvaliteta voćnog preliva sa sokom narandže (suva materija 40%; ukupna kiselost 0.80%; parametri boje L\*=43, a\*=6, b\*=17, viskozitet 2130mPa·s), senzorna svojstva, finalna receptura i sadržaj osnovnih sastojaka.

Ključne riječi: novi proizvod, voćni preliv sa sokom narandže, kvantitativna deskriptivna senzorna analiza

### UVOD

Demografske, ekonomske, socijalne i druge promjene imaju kontinuiran uticaj na mijenjenje potreba, želja, očekivanja ili naklonosti potrošača prema određenim prehrambenim proizvodima. Hrana treba, prije svega, da zadovolji osnovne nutritivne potrebe organizma čovjeka, da omogući očuvanje opšteg zdravstvenog stanja, ali i uživanje u konzumiranju [1-5]. Proizvođači u prehrambenoj industriji moraju pratiti promjene na tržištu i kreirati proizvode prilagođene potrebama potrošača u datom vremenu i okruženju. Razvoj prehrambenih proizvoda je složen, dugotrajan proces, koji mora obuhvatiti identifikovanje potreba i očekivanja potrošača u datom vremenu, bez obzira o kojoj vrsti proizvoda se radi, i transformisati ih u karakteristike kvaliteta novog prehrambenog proizvoda [3, 6-14].

Senzorna svojstva prehrambenih proizvoda, njihova prihvatljivost ili atraktivnost mogu biti važni za potrošače, jer se prvi kontakt sa proizvodom ostvaruje upravo preko vizuelno uočljivih senzornih svojstva, koja moraju pobuditi interesovanje i želju potrošača da ga kupe i probaju, a potrošač će ga ponovo kupiti ako su ispunjena očekivanja u pogledu izgleda, arome, ukusa i tekture/konzistencije [15-19]. Subjektivna naklonost svakog potrošača prema određenoj vrsti proizvoda formira se kroz interakciju brojnih faktora i može se značajno razlikovati. Jasno je da se u toku kreiranja prehrambenog proizvoda moraju uzeti u obzir sve dostupne informacije, koje će se koristiti za

modelovanje parametra kvaliteta novog proizvoda. Novi proizvodi moraju imati kvalitet bolji od sličnih proizvoda dostupnih na određenom tržištu, jer na prodaju značajno utiče i konkurentnost, asortiman iste ili slične kategorije proizvoda, njihov kvalitet i raznolikost, kao i drugi tržišni faktori [20-25]. Razvojem novih proizvoda ili poboljšanjem kvaliteta proizvoda koje već određeno vrijeme nude na tržištu, proizvođači mogu obezbijediti održivi razvoj, kontinuitet poslovanja i opstanak na konkurentnom tržištu.

Sok narandže je omiljeni sastojak brojnih proizvoda od voća i konditorskih proizvoda, zbog osvježavajućeg ukusa koji daje skladan odnos slasti i kiselosti, izražajne prijatne arome, ali i zahvaljujući lijepoj žutoj boji [26, 27]. Želirani proizvodi mogu biti različite čvrstoće i konzistencije, različite boje i inteziteta boje, te različite arome. Slatki prelive se koriste kao sastojci različitih jela i poslastičarskih proizvoda. Posebno su interesantni prelive koje karakteriše prijatna izražajna osvježavajuća voćna aroma, pogodni za dekoraciju sladoleda ili voćnih kupova sa šlagom. Potrošači imaju unaprijed formiranu viziju očekivanog kvaliteta voćnog prelive, skladne slasti, kiselosti i arome, lijepe čiste boje i umjerenog viskoziteta, a proizvođači moraju koristiti znanje da bi ispunili ta očekivanja.

Cilj ovog istraživanja bio je da se ispita mogućnost proizvodnje voćnog prelive sa sokom narandže, koristeći pektin kao aditiv pogodan za modifikovanje viskoziteta proizvoda.

## MATERIJAL I METODE RADA

Eksperimentalni dio ovog rada realizovan je na Tehnološkom fakultetu Univerziteta u Banjoj Luci, u Laboratoriji za senzornu analizu namirnica i Laboratoriji za analizu namirnica.

### Materijal korišten za realizovanje istraživanja

Kao sastojci za realizovanje eksperimenta i izradu uzoraka voćnog prelive korišteni su fino pasirani kašasti pasterizovani sok narandže, proizveden iz koncentrovanog soka narandže (SM = 11%; kis ~ 1%); komercijalni proizvod pakovan u tetra-brik ambalažu; šećer (konzumni, u kristalu; pektin (Pectin Classic AF703, proizvođač Herbstreith & Fox, KG, Germany); voda za piće iz sistema za javno snabdjevanje (srednje tvrda); limunska kiselina, proizvođač Herkuntisland, Kina, pakuje MLADEGS PAK d.o.o. Prnjavor, BA; aroma narandže 100074 i emulzija (proizvođača Esarom Essenzenfabrik GmbH, Beč, Austrija).

### Metodologija istraživanja

**Postupak proizvodnje** sastoji se u izradi (u laboratorijskim uslovima) serije model uzoraka voćnog prelive, da bi se postigao očekivani kvalitet voćnog prelive. Proizvodnja model uzoraka gela uključuje mjerenje recepturom predviđene potrebne količine sastojaka, miješanje, homogenizovanje i zagrijavanje do ključanja u otvorenoj posudi sa duplim dnom (do ~70°C), dodavanje pektina u tankom mlazu i intenzivno miješanje do postizanja homogene strukture; zatim se dodaje šećer i masa miješa do ključanja, kontroliše suva materija (SM) i kiselost i koriguju po potrebi; pasterizuje se na 85°C, a nakon toga puni u tegle prethodno zagrijane na temperaturu 60°C; ručno se hermetički zatvaraju metalnim twist off poklopcima i postepeno hlade na sobnoj temperaturi (~25°C) do izjednačavanja temperature proizvoda sa temperaturom okoline. Nakon toga pripremljeni uzorci se na temperaturi od +4 do +8°C čuvaju rashlađeni do upotrebe.

Kvalitet svakog model uzorka gela ispituje se nakon proizvodnje i kondicioniranja, primjenom senzornih metoda i fizičko-hemijskih metoda analize. Na osnovu dobivenih rezultata, vrši se izbor



uzoraka gela sa relativno najboljim svojstvima, a po potrebi se koriguje receptura, ispituje kvalitet primjenom deskriptivnih senzornih testova i ponavlja postupak do postizanja očekivanog nivoa kvaliteta gela.

### Kontrola kvaliteta proizvoda

**Deskriptivna senzorna analiza** je realizovana u uslovima propisanim standardom ISO 8589:2007 Sensory analysis – General guidance for the design of test rooms [28], a korištena je za kvalitativno i kvantitativno vrednovanje nivoa kvaliteta odabranih senzornih svojstava model uzoraka voćnih preliva, i to vizuelnog ustiska, viskoziteta (tečan – viskozan), arome i ukusa, metodom konsenzusa u skladu sa procedurama definisanim odgovarajućim standardima ISO 6658:2005 Sensory analysis - Methodology - General guidance [29]; ISO 13299:2003, Sensory analysis - Methodology - General guidance for establishing a sensory profile [30]; ISO 11035:1994, Sensory analysis - Identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach [31]; ISO 4121:2003, Sensory analysis - Guidelines for the use of quantitative response scales [32]; angažovanjem 5 ocjenjivača provjerenih i obučenih u skladu sa standardom ISO 8586-1 [33], odnosno zaposleno osoblje i studenti Tehnološkog fakulteta Univerziteta u Banjoj Luci, odabrani kao osobe koje vole i redovno konzumiraju voćne prelive, sladoled i slične proizvode.

Za kontrolu kvaliteta voćnog soka i preliva određen je sadržaj suve materije (%) refraktometrijski na temperaturi 20°C (Refraktometar, proizvođača LEICA); ukupna kiselost titracijom sa 0.1 M NaOH i izražene kao % limunske kiseline; parametri boje CIEL\*a\*b\* (tristimulus colorimeter Minolta CR410) i viskozitet rotacionim viskozimetrom (HAAKE Viscotester C, L-version).

Parametri boje (CIEL\*a\*b\*) određeni su uz standardni izvor svjetla D65, pod uglom od 10° i sa mjernom površinom 50 mm. Mjereni su parametri boje izraženi kao CIE L\*, a\*, b\* vrijednosti, gdje parametar L\* predstavlja svjetlinu boje (0 = crna; and 100 = bijela). Parametar a\* može na sakli imati raspon vrijednosti, gdje pozitivne vrijednosti mjere udio crvene nijanse boje (+a\*), a negativne vrijednosti udio zelene boje (-a\*), dok vrijednosti parametra b\* ukazuju na udio žute boje za pozitivne vrijednosti (+b\*) i plave boje za negativne vrijednosti (-b\*) u ukupnoj boji proizvoda.

Rezultati su prikazani kao srednja vrijednost pet mjerenja za parameter boje i tri mjerenja za viskozitet proizvoda (na temperature 6-8°C). Deskriptivna statistička analiza za parametre boje reliazovana je koristeći Microsoft Office Excel 2007 i predstavljene su srednje vrijednosti ± standardna devijacija (SD).

## REZULTATI I DISKUSIJA

Narandža spada u citrus voće, od kojeg se sok i koncentrovani sok obično proizvode sa učešćem voćne pulpe, pa se smatra pogodnim za proizvodnju voćnih deserta. Voćnih preliv je proizvoda koji se dobija ukuvavanjem voćnog soka uz dodatak šećera, sredstava za želiranje i kiselina, kako bi se postigla pihtijasta konzistencija. Činjenica je da je sok od narandže posebno cijenjen zbog osvježavajućeg ukusa, sklada slasti i kiselosti, prijatne izražene arome i lijepe, postojane žute boje, pa takva svojstva u najvećoj mjeri trebaju imati i voćni prelive napravljeni sa sokom narandže. Kvalitet voćnog soka propisan je Pravilnikom o voćnim sokovima, voćnim nektarima i sličnim proizvodima [34].

Zbog svoje konzistencije, sjaja i staklastog efekta, te intenzivne boje, voćni prelive čine deserte još primamljivijim za potrošače. Želirani proizvodi mogu biti različitog viskoziteta, a pektini su pogodniji za tu namjenu jer formiraju glatku, sjajnu strukturu proizvoda, za razliku od skrobova. Da bi se obezbjedilo želiranje i postigao željeni viskozitet proizvoda, neophodno je poznavanje

parametara kvaliteta sastojaka i optimalnih uslova želiranja. Uspješno kreiranje i razvoj novog proizvoda je veliki izazov za svakog proizvođača, ali treba biti jasno da te aktivnosti nose i određene rizike. To je složen, višefazni proces i zahtjeva simultano ostvarenje postavljenih ciljeva u definisanom vremenskom periodu, ali zbog interakcije brojnih faktora, uspjeh nije zagarantovan [24].

Prije početka proizvodnje, definisan je očekivani senzorni kvalitet preliva sa sokom narandže. On treba imati umjerenu gustinu i viskoznosti, boju soka narandže, umjereno slada i blago kiselkast ukusa jaso izraženu, prepoznatljivu aromu koja istovremeno treba doprinijeti formiranju osvježavajućeg utiska u toku konzumiranja i asociirati na sočnu narandžu. Pripremljen kao gotov proizvod, mogao bi se koristiti direktno iz ambalaže, za dekorisanje deserta neposredno prije serviranja i konzumiranja, kao što je i uobičajeno. Napravljena je serija model uzoraka modelovanjem količine sastojaka i prehrambenih aditiva. Nakon senzorne ocjene kvaliteta proizvoda, ako je potrebno, korigovana je receptura za izradu narednih model uzoraka proizvoda, do postizanja definisanog kvaliteta.

U toku senzorne analize proizvoda najprije se posmatraju izgled, miris, aroma, nakon toga konzistencija i na kraju, ukus proizvoda. Doživljaji ili stečeni utisci o posmatranim senzornim svojstvima proizvoda međusobno se preklapaju i nalaze u interakciji, prilikom ocjenjivanja sveukupnog kvaliteta proizvoda [19]. Deskriptivne metode senzorne analize koriste se za kvalitativnu i kvantitativnu ocjenu kvaliteta proizvoda, angažovanjem odabranih i uvježbanih ocjenjivača.

Prva dva uzorka napravljena za potrebe ovog istraživanja, bile su sa prosječnom vrijednosti za sadržaj suve materije **N.1** = 35%, sa 0.6% pektina, kao manje sladak proizvod, a uzorak **N.2** = 40% suve materije i sa 0.7% pektina, a ukupna kiselost oba uzorka bila je 0.90%, kako bi asociirala na kiselost soka narandže (tabela 1). Kod izrade ovih uzoraka udio soka narandže u ukupnoj količini proizvoda je 55%, a razlika do propisane vrijednosti za sadržaj suve materije u gotovom proizvodu korigovana je dodavanjem potrebne količine šećera. Zbog relativno visoke prirodne kiselosti soka narandže, nije bilo moguće direktno dodavanje suve smjese pektina i šećera u sok. Da bi se pripremio vodeni rastvor pektina, količina vode i ukupna količina šećera koji se dodaju u proizvod, zahtijevali su dodatno otparavanje vode u toku izrade proizvoda, jer je bila u suvišku.

Aromatične materije su odgovorne za miris, a značajnim dijelom i za aromu i ukus voća ili proizvoda dobivenih od njega. Ove materije se u voću nalaze u relativno malim količinama, lako su isparljive i veoma lako reaguju međusobno ili sa nekim drugim sastojcima prehrambenog proizvoda, kao složenog medija [19]. U toku toplotnog tretmana proizvoda, odnosno dužeg izlaganja povišenim temperaturama, dolazi do degradacije boje, u tamnije tonove žuto-narandžaste nijanse i gubitka arome soka narandže, a samim time i preliva, kojima su dodjeljene niže ocjene kvaliteta. Kvalitet voćnih preliva ispitan je serviranjem sa *vanilija* sladoledom (temperature -10°C), kao jednom od deserta sa kojim se može koristiti kao sastojak proizvoda.

Da bi se postigla odgovarajuća želatinozna konzistencija ili viskozitet proizvoda neophodno je dodavanje aditiva sa funkcionalnim svojstvom sredstva za želiranje. Izraz „viskozitet“ se odnosi na homogene tečnosti, a predstavlja brzinu kretanja tečnosti usljed djelovanja neke sile. Može se mjeriti instrumentalno, na odgovarajući način. Viskoizitet proizvoda u kojima se pektin koristi kao prehrambeni aditiv sa funkcionalnim svojstvom sredstva za želiranje, obrnuto je proporcionalan temperaturi, pa je važno da se ispituju svojstva proizvoda u realnim uslovima korištenja, odnosno na sladoledu temperature niže od -5°C. Deskriptivna senzorna analiza pokazala je da je viskoizitet preliva sa sokom narandže **N.2** ocijenjen kao odgovarajući, lagano se slijevao niz površinu *vanilija* sladoleda i ostavljao tanki film preliva na putanji kojom je prolazio. Uzorak **N.1**, proizveden sa

manje pektina, bio je tečniji od očekivanog, pa je ustanovljeno da viskozitet nije odgovarajući.

Potrošači posebnu pažnju poklanjaju kvalitetu boje hrane, pa ona često utiče na odluku potrošača da li će da kupe ili konzumiraju posmatrani prehrambeni proizvod. Realizovana istraživanja su pokazala da su intenzitet i nijansa boje citrus napitaka povezani sa percepcijom ukusa, slatkoće i drugih karakteristika kvaliteta koje su povezane sa ovim svojstvima, a utiču na prihvatljivost i konzumiranje proizvoda [35-39].

Da bi se skratilo vrijeme toplotnog tretmana proizvoda, modifikovanjem recepture za izradu uzorka **N.2**, napravljeni su uzorci **N.3** i **N.4** sa prosječnim ukupnim sadržajem suve materije 40%, s tim da je udio soka narandže u ukupnoj količini proizvoda 25%, ukupna kiselost 0.70%. Da bi gotovi proizvod imao očekivanu, prijatnu i prepoznatljivu aromu, korigovan je miris i aroma proizvoda dodavanjem arome narandže - komercijalnog proizvoda (tabela 1).

U uzorak **N.4** smo dodali i 0.1% zamućivača, kako bi se pokušao postići vizuelni efekat punoće i nadoknadila razlika nastala zbog manje količine upotrebljenog soka narandže u poređenju sa prva dva uzorka (tabela 1). Limunska kiselina je korištena po potrebi, za dostizanje propisane vrijednosti za kiselost proizvoda. Ustanovljene relativno male razlike između propisanih i realizovanih vrijednosti za sadržaj suve materije i kiselost model uzoraka mogu se smatrati prihvatljivim, a nastale su kao posljedica isparavanja vode u toku izrade proizvoda u otvorenim posudama i vremena potrebnog za analize parametara kvaliteta gela neposredno prije punjenja u ambalažu (staklene tegle) i zatvaranja.

Senzorna analiza pokazala je da oba uzorka imaju viskozitet nešto niži od očekivanog, a da zamućivač nije dao očekivani efekat. Količina upotrebene arome bila je optimalna, tako da je davala osvježavajuću nijansu arome soka i kore narandže, koja nije bila tako izražena u uzorcima voćnog preliva **N.1** i **N.2**.

Tabela 1. Količinski odnos (m/m) osnovnih sastojaka i parametri kvaliteta preliva, u procentima  
Table 1. The quantity relation (m/m) of basic ingredients and quality parameters of topping, in percents

Oznaka uzorka Sample code	Sok narandže Orange juice (%)	šećer Sugar (%)	Pektin Pectin (%)	Aroma Aroma (%)	Zamućivač Cloudy agent (%)	Suva materija Dry matter (%)		Kiselost <sup>a</sup> Acidity (%)	
						Propisana Prescribed	Realizovana Realized	Propisana Prescribed	Realizovana Realized
<b>N.1</b>	55.0	27.8	0.6	-	-	35.0	35.4	0.90	0.90
<b>N.2</b>	55.0	32.7	0.7	-	-	40.0	41.0	0.90	0.90
<b>N.3</b>	25.0	36.3	0.7	0.03	-	40.0	40.5	0.70	0.70
<b>N.4</b>	25.0	36.3	0.7	0.03	0.10	40.0	40.9	0.70	0.69
<b>N.5</b>	-	33.7	0.7	0.60	-	35.0	36.8	0.70	0.72
<b>N.6</b>	-	38.6	0.8	0.60	-	40.0	39.3	0.80	0.80
<b>N.7</b>	-	33.4	1.0	0.60	-	35.0	35.7	0.80	0.80
<b>N.8</b>	25.0	36.3	0.7	0.03	-	40.0	39.8	0.80	0.80

<sup>a</sup> Ukupna kiselost uzoraka preliva izražena kao % limunske kiseline /

Total acidity of the topping sample, expressed as % of citric acid

Da bi se ispitala mogućnost proizvodnje preliva sa aromom narandže (bez soka narandže), napravljena su tri uzorka (**N.5**, **N.6**, **N.7**), sa prosječnim sadržajem suve materije 40%, ukupnom kiselosti 0.80% i sa 0.60% arome, koja je ujedno koncentrovana emulzija arome narandže i intenzivne narandžaste boje. Uz pretpostavku da izostavljanje soka narandže kao sastojka preliva može uticati na želiranje pektina i viskozitet, napravljeni su uzorci sa različitim količinom pektina

(0.8%; 0.9%; 1.0%), kao što je prikazano u tabeli 1. Literaturni navodi potvrđuju postavku da se pravilnim izborom optimalne količine sastojaka i koncentracije pektina, može obezbijediti očekivani viskozitet i senzorni kvalitet želiranih proizvoda [40-45].

Senzorna analiza pokazala je da uzorak **N.7** ima odgovarajući viskozitet, da je kiselost 0.80% prijatnija u kombinaciji sa sladoledom u odnosu na 0.70%, ali nedostaje prirodna aroma i punoća ukusa, kao i vizuelni utisak koju daje fino pasirani kašasti voćni sok narandže. Kada smo uporedili kvalitet ovih uzoraka serviranih sa sladoledom, ustanovljeno je da je prilikom konzumiranja ipak puno bolji kvalitet i sklad analiziranih senzornih svojstava uzorka **N.3** proizvedenog sa voćnim sokom.

Intenzitet boje i koncentracija arome u voćnom prelivu moraju biti takvi, da se stiče utisak da proizvod sadrži dovoljnu količinu voća od kojeg je proizveden i da je prijatan za konzumiranje. Na osnovu rezultata senzorne analize prethodno proizvedenih uzoraka, napravljena je receptura za uzorak **N.8**, modifikovanjem recepture za uzorak **N.3**, tako što je povećana kiselosti sa 0.7% na 0.8%.

Da bi se omogućilo preciznije definisanje parametara kvaliteta preлива sa sokom narandže, kao novog proizvoda i izrada proizvođačke specifikacije, izmjereno je viskozitet uzorka **N.8** (2130 mPa·s) i parametri boje ( $L^*=43.13\pm0.085$ ;  $a^*=6.36\pm0.075$ ,  $b^*=17.10\pm0.120$ ), na osnovu kojih su određene prosječne vrijednosti ( $L^*=43$ ,  $a^*=6$ ,  $b^*=17$ ), kako bi se omogućila kontrola kvaliteta ovih parametara i instrumentalnim metodama analize. Izmjerene su i prosječne vrijednosti za parametre boje model uzorka **N.7** ( $L^*=37.08\pm0.043$ ;  $a^*=3.01\pm0.033$ ,  $b^*=8.10\pm0.049$ ).

Nakon senzorne analize sa *vanilija* sladoledom, koji je korišten kao nosač za ispitivanje kvaliteta model uzoraka, ustanovljeno je da uzorak preлива sa sokom narandže **N.8** (tabela 1) ima očekivana senzorna svojstva, definisana na početku eksperimenta. Bio je optimalne gustine i viskoznosti, čiste žute boje soka narandže, umjereno slatkog i blago kiselkastog ukusa. Miris gela i aroma, koji se oslobađaju u ustima u toku žvakanja zalogaja trebaju biti dovoljno izraženi, da aroma bude prijatna i prepoznatljiva, ali ne previše dominantna u odnosu na ostale sastojke deserta (sladoleda), poželjno je da se osjeti reskost koja asocira na svježiu koru i sok narandže. Ovi utisci trebaju da se kraće vrijeme zadržavaju u ustima nakon gutanja zalogaja, čime se postiže dodatni, osvježavajući efekat gela kao dodatka ili sastojka deserta. Ukus gela treba biti skladan, dovoljno, umjereno sladak, tako da slast bude prijatna i blago kiselkast, tako da odnos slasti i kiselosti budu osvježavajući. Zajedno sa utiskom reskosti koja potiče od arome kore narandže, ovaj proizvod treba da pruža dodatni užitek u konzumiranju poslastičarskih proizvoda. Kao gotov proizvod, preliv sa sokom narandže može se koristiti za dekorisanje sladoleda i hladnih deserta, neposredno prije serviranja i konzumiranja, kao što je i uobičajeno.

## ZAKLJUČCI

U radu je, na modelu preлива sa sokom narandže, dat prikaz metodologije definisanja sastava i parametara kvaliteta proizvoda u razvoju novog prehrambenog proizvoda. Da bi se postigao očekivani, definisani kvalitet gela, napravljena je serija od 8 model uzoraka preлива modelovanjem količine sastojaka i prehrambenih aditiva. Izvršena je senzorna ocjena kvaliteta svakog uzorka, a nakon toga je korigovana receptura za izradu narednih proizvoda u cilju postizanja definisanog kvaliteta. Rezultati su potvrdili da se preciznim balansiranjem pojedinih parametara u recepturi može postići odgovarajući viskozitet proizvoda i željena senzorna svojstva. Kvantitativna deskriptivna analiza odabranih senzornih svojstava preлива potvrdila je da on ima jasnu, žutu boju i

sjajnu površinu, prepoznatljivu aromu narandže, osvježavajući slatko-kiseli ukus, umjerenu gustinu i viskozitet. Definisana je receptura za izradu proizvoda, količina i odnos osnovnih sastojaka (25% soka narandže, 36% šećera, 0.03% arome narandže), prehrambenih aditiva (0.7% pektina i limunske kiseline po potrebi) i parametri kvaliteta gela kao gotovog proizvoda (suva materija 40%, kiselost 0.80%, parametri boje  $L^*=43$ ,  $a^*=6$ ,  $b^*=17$ , viskozitet 2130mPa·s) koji će omogućiti proizvodnju preliva sa sokom narandže definisanih senzornih svojstava i kvaliteta.

## LITERATURA

1. Worsley, A., and E. Lea: Consumer concerns about food and health: Examination of general and specific relationships with personal values and demographics. *British Food Journal*, **110**(11) (2008), 1106-1118.
2. Grujić, S., and J.M. Cantalejo: New Food Product Development. In: Murkovic, M., Cantalejo, J.M., Grujić, S., Courtin, C. (Ed.) *Selected Topics on Food Science and Technology*, Faculty of Technology, University of Banja Luka (Bosnia and Herzegovina), KU Leuven (Belgium) with the Consortium of TEMPUS Project 40030\_2005, (2009).
3. Grujić, S., and R. Grujić: Food product development as opportunity for success or survival in the market. 6th Central European Congress on Food. CEFood 2012. 23-26. 05. 2012. Novi Sad, Serbia, (2012) 1202-1206.
4. Tirelli, C., Martínez-Ruiz, P.M., and Gómez-Ladrón-De-Guevara R.: Major influences on buying decision processes by international university students. Differences by continent of origin. *Appetite*, **71** (2013), 104–112.
5. Visschers, V.H.M., Hartmann, C., Leins-Hess, R., Dohle, S., Siegrist, M.: A consumer segmentation of nutrition information use and its relation to food consumption behaviour. *Food Policy*, **42** (2013), 71–80.
6. Sijtsma, S.J., Backusa, G.B.C., Linnemann, A.R., Jongen, W.M.: Consumer orientation of product developers and their product perception compared to that of consumers, *Trends in Food Science & Technology*, **15** (2004), 489–497.
7. van Kleef, E., van Trijp, H.C.M., Luning, P.: Internal versus external preference analysis: An exploratory study on end-user evaluation. *Food Quality and Preference*, **17** (2006), 387–399.
8. van Trijp, H.C.M., and E. van Kleef: Newness, value and new product performance. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(11) (2008), 562-573.
9. Gielens, K., and J.B.E.M. Steenkamp: Drivers of consumer acceptance of new packaged goods: An investigation across products and countries. *Intern. J. of Research in Marketing*, **24** (2007), 97–111.
10. Grunert, K.G., Jensen, B.B., Sonne, A.M., Brunso, K., Byrne, V.D., Clausen, C., Friis, A., Holme, L., Hyldig, G., Kristensen, N.H., Lettla, C., and Scholderer, J.: User-oriented innovation in the food sector: relevant streams of research and an agenda for future work. *Trends in Food Science & Technology*, **19**(11) (2008), 590-602.
11. Grujić, S., and D. Lukajić: Unapređenje kvaliteta poslovanja u prehrambenoj industriji razvojem novih funkcionalnih proizvoda. *Kvalitet & izvrsnost*, **3-4** (2013), 38-44.
12. Grujić, S., Grujić, R., Petrović, Đ., and Gajić, J.: Knowledge of food quality and additives and its impact on food preference. *Acta Sci. Pol., Technol. Aliment.* **12**(2) (2013a), 215-222.
13. Grujić, S., Grujić, R., Petrović, Đ., and Gajić, J.: The Importance of Consumers' Knowledge about Food Quality, Labeling and Safety in Food Choice. *Journal of Food Research*, **2**(5) (2013b), 57-65.
14. Lassale, C., Galan, P., Castetbon, K., Péneau, S., Méjean, C., Hercberg, S., and Kesse-Guyot, E.: Differential association between adherence to nutritional recommendations and body weight status across educational levels: a cross-sectional study. *Prev. Med.*, **57**(5) (2013),

488-93.

15. Miljkovic, D., and C. Effertz: Consumer behavior in food consumption: reference price approach. *British Food Journal*, **112**(1) (2010), 32-43.
16. van Herpen E., and C.M.H. van Trijp: Front-of-pack nutrition labels. Their effect on attention and choices when consumers have varying goals and time constraints. *Appetite*, **57** (2011), 148–160.
17. Jeżewska-Zychowicz, M., Jeznach, M., and Kosicka-Gębska, M.: Consumers' Interests in Sweets with Health-Promoting Properties and Their Selected Determinants. *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, **63**(1) (2013), 43-48.
18. Evers, C., Adriaanse, M., de Ridder, D.T.D., and de Witt Huberts, J.C.: Good mood food. Positive emotion as a neglected trigger for food intake. *Appetite*, **68** (2013), 1–7.
19. Grujić, S.: Senzorna ocjena kvaliteta i prihvatljivosti prehrambenih proizvoda. Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, (2015).
20. Linnemann, A.R, Benner, M., Verkerk, R., and van Boekel, M.A J.S.: Consumer-driven food product development. *Trends in Food Science & Technology*, **17** (2006), 184-90.
21. Moskowitz, H.R., Beckley, J.H., and Resurreccion, A.V.A.: Sensory and Consumer Research in Food Product Design and Development. IFT Press, Blackwell Publishing (2006a).
22. Moskowitz, H.R., Reisner, M., Itty, B., Katz, R., and Krieger, B.: Steps towards a consumer-driven 'concept innovation machine' for food and drink, *Food Quality and Preference*, **17** (2006b), 536–551.
23. Grujić, S., and N. Spaho: Potrebe potrošača i kvalitet prehrambenih proizvoda. Univerzitet u Sarajevu, Poljoprivredno-prehrambeni fakultet. Sarajevo, BiH (2010).
24. Grujić S., and R. Grujić: Razvoj novih prehrambenih proizvoda. Tehnološki fakultet Zvornik Univerzitet u Istočnom Sarajevu, BiH (2011).
25. Dowd, K., and J.K. Burke: The influence of ethical values and food choice motivations on intentions to purchase sustainably sourced foods. *Appetite*, **69** (2013), 137–144.
26. Dłuzewska, E., Panasiewicz, M., Leszczynski, K.: Effect of gum arabic and modified starch on stability of beverage emulsions. *Electronic Journal of Polish Agricultural Universities*, **7** (2) (2004).
27. Grujić, S., Odžaković, B., Stanković, B.: Methodology for new product development on the example of gel with specific purpose. In *Proceedings of II International Congress Food Technology Quality and Safety*, Novi Sad, Serbia, 28-30.10.2014. pp. 319-324.
28. ISO 8589:2007. Sensory analysis – General guidance for the design of test rooms.
29. ISO 6658:2005. Sensory analysis - Methodology - General guidance.
30. ISO 13299:2003. Sensory analysis - Methodology - General guidance for establishing a sensory profile.
31. ISO 11035:1994 Sensory analysis - Identification and selection of descriptors for establishing a sensory profile by a multidimensional approach.
32. ISO 4121:2003. Sensory analysis - Guidelines for the use of quantitative response scales.
33. ISO 8586-1:1993. Sensory analysis - General guidance for the selection, training and monitoring of assessors - Part 1: Selected assessors.
34. Vijeće ministara BiH. Pravilnik o voćnim sokovima, voćnim nektarima i sličnim proizvodima. *Službeni glasnik BiH*, **87** (2008), i **28** (2011).
35. Melendez-Martinez, A.J, Vicario, I.M., Heredia, F.J.: Correlation between visual and instrumental colour measurements of orange juice dilutions: effect of the background. *Food Quality and Preference*, **16** (2005), 471-478.
36. Grujić, S., Plavšić, K., Jašić, M., Blagojević, S.: Influence of Additive Type and Concentration on Fruit Jelly Sensory Quality. *Proceedings, 36. Symposium "Actual Task on Agricultural Engineering"*, 2008. Opatija, Croatia, (2008a), pp. 431-440.
37. Grujić, S., Plavšić, K., i Savanović, D.: Razvoj i primjena referentne skale za senzornu ocjenu

kvaliteta voćnog želea. Zbornik radova, I međunarodni kongres Tehnologija, kvalitet i bezbednost hrane. I simpozijum Biotehnologija i mikrobiologija hrane. Novi Sad, Srbija, (2008b), str. 236-242.

38. Iannario, M., Manisera, M., Piccolo, D., and Zuccolotto, P.: Sensory analysis in the food industry as a tool for marketing decisions. *Adv. Data Anal. Classif.*, **6** (2012), 303–321.
39. Linnemann, A.R, Benner, M., Verkerk, R., and van Boekel, M.A.J.S.: Consumer-driven food product development. *Trends in Food Science & Technology*, **17** (2006), 184-90.
40. Willats, G. T. W, Knox, J. P., and Mikkelsen, J. D.: Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends in Food Science & Technology*, **17** (2006), 97–104.
41. Madhav A., and P.B. Pushpalatha: Quality degradation of jellies prepared using pectin extracted from fruit wastes, College of Horticulture, Thrissur, Kerala, India (2002).
42. Sila, D.N., Van Buggenhout, S., Duvetter, T., Fraeye, I., De Roeck, A., Van Loey, A., and Hendrickx, M.: Pectins in Processed Fruits and Vegetables: Part II - Structure - Function Relationships. *CRFSFS: Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **8** (2009), 86-104.
43. Van Buggenhout, S., Sila, D.N., Duvetter, T., Van Loey, A., and Hendrickx, M.: Pectins in Processed Fruits and Vegetables: Part III –Texture Engineering. *CRFSFS: Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, **8** (2009), 105-117.
44. Vijeće ministara BiH. Pravilnik o uslovima za upotrebu prehrambenih aditiva u hrani namijenjenoj ishrani ljudi, Službeni glasnik BiH, **83** (2008a).
45. Vijeće ministara BiH. 2008b. Pravilnik o upotrebi prehrambenih aditiva, osim boja i zaslađivača u hrani, Službeni glasnik BiH, **83** (2008b).

## NEW PRODUCT DEVELOPMENT - FRUIT TOPPING WITH ORANGE JUICE

Slavica Grujić<sup>1\*</sup>, Božana Odžaković<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, V.S. Stepanović 73,  
78000 Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, \*e-mail: grujicstavica@yahoo.com

Orange juice with delicious aroma is popular ingredient of numerous fruit preparations and confectionery products. The aim of the research was to investigate possibility of production fruit topping with orange juice, using pectin as additive suitable for products viscosity-modifying. Consumers have vision of expected product quality, appearance, viscosity, taste and aroma and producers should use knowledge to fulfil their expectations. Orange juice, sugar, additives (pectin, citric acid), water, cloudy agent and aroma were used as basic ingredients. Sensory properties and quality parameters (dry matter, total acids) for each of 8 produced samples were analyzed and formulation for the first was modified for following sample production, to achieve expected quality. For final topping CIEL\*a\*b\* colour parameters and viscosity were additionally determined. The results confirmed that appropriate product's viscosity and desired sensory quality were achieved by precise balancing of the individual formulation parameters. Quantitative descriptive analysis of topping sensory properties confirmed that it had clear yellow colour with glossy surface, distinctive orange aroma, refreshing sweet-sour taste, moderate density and viscosity. The fruit topping with orange juice quality parameters were defined (dry matter 40%; total acidity 0.80%; colour parameters L\*=43, a\*=6, b\*=17, viscosity 2130 mPa·s), sensory properties, final formulation and basic ingredients content.

Key words: new product, fruit topping with orange juice, quantitative descriptive sensory analysis

## ZASTUPLJENOST MIKROORGANIZAMA NA POVRŠINI I U DUBINI LISTOVA ZELENE SALATE

Naučni rad

Ljiljana Topalić-Trivunović<sup>1</sup>, Aleksandar Savić<sup>1</sup>, Jelena Kovačević<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerziteta u Banjoj Luci

<sup>2</sup>KRAJINA KLAS doo, Banja Luka topalicljiljana@gmail.com

U ovom radu je određivan ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija, ukupan broj kvasaca i plijesni, te prisustvo *Escherichia coli*, *Salmonella* vrsta, sulfitoredujućih klostridija i koagulaza pozitivnih stafilocoka na površini i u dubini listova zelene salate prije i nakon pranja. Uzorci za analize (160) su kupovani na tržnici u Banjoj Luci u proljeće i jesen 2015. godine. Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija na površini zelene salate pranjem se redukuje za  $2.27 \log_{10}$  cfu/g, dok je u unutrašnjosti listova redukcija mnogo manja i iznosi svega  $0.42 \log_{10}$  cfu/g. Ukupan broj kvasaca i plijesni na površini listova zelene salate se nakon pranja redukuje za  $1.16 \log_{10}$  cfu/g, dok u dubini listova ne dolazi do redukcije. *E. coli* nije konstatovana ni na površini, ni u dubini listova zelene salate. *Salmonella* vrste identifikovane su u jednom uzorku na površini listova neoprane salate. Najviše uzoraka je bilo kontaminirano koagulaza pozitivnim stafilokokama koje su pronađene na površini zelene salate u 57,5 % neopranih i 12,5 % opranih uzoraka. U dubini listova zelene salate ove bakterije nisu konstatovane. Sulfitoredujuće klostridije detektovane su u 7,5% uzoraka oprane i neoprane zelene salate na površini listova i u 22,5% uzoraka u dubini listova.

Ključne riječi: zelena salata, mikrobiološki kvalitet, površina, dubina listova

### UVOD

Svježje povrće je jeftin izvor velikog broja hranljivih materija neophodnih za rast i razvoj djece, kao i održavanje zdravlja odraslih ljudi. To su namirnice koje se odlikuju: malom energetsom vrijednošću, velikim sadržajem vode, malom količinom masti, znatnim sadržajem složenih ugljenih-hidrata, mineralnih materija i vitamina, i drugim veoma bitnim sastojcima kao što su enzimi, organske kiseline, tanini i sl. Korištenje svježeg, termički neobrađenog povrća u ishrani, kao što je zelena salata (*Lactuca sativa* L.), nosi sa sobom opasnosti od trovanja hranom kome su uzročnici različite vrste mikroorganizama [1,2]. Zadnjih godina se bilježi trend povećanja broja infekcija mikroorganizmima na svježem povrću i voću, u poređenju sa konzumacijom namirnica životinjskog porijekla [3]. Neka od trovanja o kojima se najviše govorilo su infekcije sa *E. coli* O157 koja proizvodi zloglasni šiga toksin. Infekcija ovom bakterijom se najčešće vezuje za lisnato povrće, posebno zelenu salatu [4,5]. Infekcija *Salmonella* vrstama je obično karakteristična za hranu životinjskog porijekla, kao što su jaja, mlijeko i meso. Veliko istraživanje provedeno u Evropskoj Uniji pokazalo je da su infekcije *Salmonella* vrstama uzrokovane konzumacijom svježeg voća i povrća sa učestalošću od 0.1% do 2.3% [6,7]. Kombinovane infekcije sa *E. coli* O157 i *Salmonella* vrstama takođe nisu rijetke i najčešće su vezane za konzumaciju lisnatog povrća, u prvom redu zelene salate i klica [1,8,9]. Infekcija sa *Campylobacter* jejuni se slično kao i sa *Salmonella* vrstama vezuje za hranu životinjskog porijekla, najčešće za razne vrste mesa. Međutim, istraživanja su pokazala da se bolesti izazvane ovom bakterijom javljaju i nakon konzumacije svježeg voća i povrća [1,10], naročito salate, kupusa i špinata.

Kontaminacija kvascima i plijesnima, nosi sa sobom pored promjene izgleda, ukusa i kvaliteta



povrća, opasnosti od kontaminacije mikotoksinima [9,11,12]. Mikotoksini su proizvodi nekoliko vrsta toksigenih plijesni. Uslovi za razvoj plijesni, nisu uvijek i uslovi za produkciju mikotoksina, ali povećan broj plijesni je uvijek indikacija mogućeg prisustva i mikotoksigenih vrsta.

Borba za zdravu hranu je dovela do pojave tzv. „organskog uzgoja“, pri čemu se misli na korištenje stajskog đubriva i izbjegavanje korištenja pesticida. Upotreba stajskog đubriva, kako pokazuju istraživanja, povećava ukupan broj koliformnih bakterija na zelenoj salati i drugom povrću, a time i opasnost od kontaminacije patogenim mikroorganizmima [13-15].

Uobičajenim pranjem salate redukuje se broj mikroorganizama za 0,75-2 log, što najčešće zavisi od početne kontaminacije [16-18]. Mikroorganizmi imaju sposobnost da se pričvršćuju za površinu listova zelene salate, kao i da prođu u dubinu njihovih tkiva. U unutrašnjosti listova zelene salate nalazi se celuloza, hemiceluloza, škrob, šećeri, minerali i voda. Preživljavanje bakterija je naročito izraženo u povrtlarskim kulturama zbog odgovarajuće pH vrijednosti. Povrede na listovima zelene salate nastale tokom branja, transporta i skladištenja su najčešća mjesta prodora mikroorganizama u unutrašnja tkiva. Plijesni, takođe luče pektolitičke i celulolitičke egzoenzime kojima razaraju ćelijske zidove biljaka i time otvaraju puteve prodora za sopstvene hife, ali i za druge mikroorganizme [19,20].

Uzimajući u obzir sve prethodno navedeno, cilj ovog rada je određivanje ukupnog broja aerobnih mezofilnih bakterija, ukupnog broja kvasaca i plijesni, te prisustvo *Escherichia coli*, *Salmonella* vrsta, sulfitoredukujućih klostridija i koagulaza pozitivnih stafilocoka na površini i u dubini listova zelene salate prije i nakon pranja.

## MATERIJAL I METODE RADA

Za analize su birani neoštećeni listovi iste starosti iz središta glavice i korištene su klasične uzgajivačke metode. Osnovno razrjeđenje ( $10^{-1}$ ) za određivanje broja mikroorganizama (osim *Salmonella* vrsta) na površini listova pravljeno je primjenom metode briseva, tako što je svaki list salate dva puta, sa lica i sa naličja, prebrisan vatenim štapićem uronjenim u fiziološki rastvor. Vateni štapić je zatim vraćen u epruvetu sa 10 mL fiziološkog rastvora i zatim je na Vortex-u (ZX3, Velp, Italy) sve dobro homogenizovano. Za dokazivanje prisustva *Salmonella* vrsta sa površine salate dva puta, sa lica i sa naličja, brisevi su uzimani vatenim štapićem uronjenim u tečnu podlogu za obogaćivanje dvostruke koncentracije (Selenit bujon). Vateni štapić je zatim uronjen u 10 mL Selenit bujona, nakon čega je sve dobro izmiješano i stavljeno na inkubaciju 18-24 sata na 37°C. Nakon inkubacije, ezom su nasijavani SS agar i WB agar.

Osnovno razrjeđenje za određivanje broja i prisustva mikroorganizama (osim *Salmonella* vrsta) u dubini listova salate je pravljeno tako što je odvagano 20 g listova neoprane ili oprane salate i usitnjeno u homogenizatoru (BAGMIXER 400 P, Interscience, France) sa 180 mL fiziološkog rastvora. Za dokazivanje prisustva *Salmonella* vrsta odvagano je 20 g listova neoprane ili oprane salate i usitnjeno u homogenizatoru (BAGMIXER 400 P, Interscience, France) sa 180 mL tečne podloge za obogaćivanje dvostruke koncentracije (Selenit bujon).

Za dalje analize nasijavano je po 1 mL određenog razrjeđenja na hranljivi agar za određivanje ukupnog broja aerobnih mezofilnih bakterija (UBB) i na Sabouraud dekstrozni agar za određivanje ukupnog broja kvasaca i plijesni (KiP). Broj mikroorganizama je izražavan na gram težine svježeg lista.

Za dokazivanje prisustva *Escherichia coli* 1 mL osnovnog razrjeđenja je zasijavan na Andrade

laktoza peptonski bujon sa obrnutom Durham-ovom cjevčicom. Nakon inkubacije od 24 sata na 37°C ezom je, iz epruveta u kojima se pojavio gas u Durham-ovim cjevčicama, nasijavan EMB agar. Za izolaciju koagulaza pozitivnih stafilikoka su, nakon 24 sata rasta u podlozi za obogaćivanje (slani bujon), nasijavane Champan-ova podloga i ETGP podloga po Baird-Parkeru. Anaerobne sporogene sulfitoredujuće klostridije izolovane su tako što je 1 mL osnovnog razrjeđenja zagrijavan 10 minuta na 80°C, a zatim je otopljeni, i na 45°C ohlađeni sulfitni agar, nalijevan u epruvete do vrha.

Sve nasijane podloge su stavljene na inkubaciju 24 do 48 sati na 37 °C, osim Sabouraud dekstroznog agara koji je inkubiran na 25 °C 3 do 5 dana i sulfitnog agara koji je inkubiran 72h na 37°C.

Izrasle kolonije na selektivnim podlogama dalje su bojene po Gramu i zasijavane na seriju podloga za biohemijske testove: katalaza test, test iskorištavanja šećera, IMViC test (Indol test, Metil crveno i Voges Proskauer testovi i iskorištavanje Citrata), Ureaza test, Fenilalanin test i ONPG test. Podloge za IMVIC, Ureaza i Fenilalanin testove su proizvedene u Torlak, Beograd, Srbija, a ONPG test u Sigma-Aldrich, St.Louis, USA.

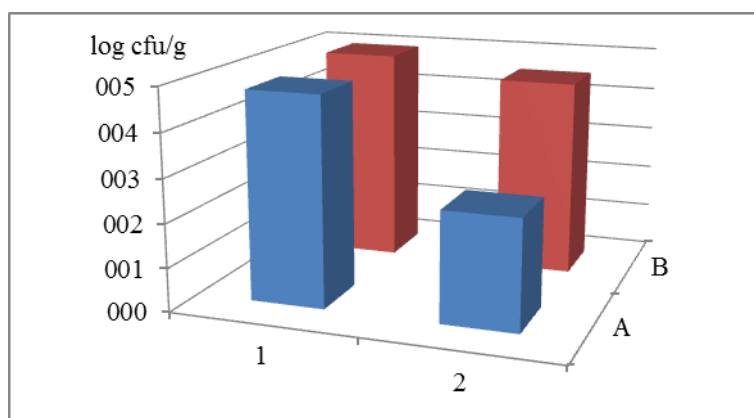
## REZULTATI I DISKUSIJA

Zbog teškoća kod grafičkog prikazivanja ovako varijabilnih uzoraka oni su grupisani tako da uzorci sa brojem mikroorganizama od 0-1 log<sub>10</sub> cfu/g čine grupu 1, uzorci sa brojem mikroorganizama od 1-2 log<sub>10</sub> cfu/g čine grupu 2 i tako redom (Tabele 1 i 2).

Analizirani uzorci zelene salate pokazuju ogromnu varijabilnost u ukupnom broju mikroorganizama, kako na površini tako i u dubini listova. Ukupan broj aerobnih mezofilnih bakterija (UBB) u uzorcima kupovanim u proljeće 2015. godine na površini neopranih listova kretao se u ogromno rasponu od 1,05 do 5,19 log<sub>10</sub> cfu/g. Isto se može konstatovati i za uzorke kupovane u jesen 2015. godine gdje se UBB na površini neoprane salate kretao od 2,05 do 5,61 log<sub>10</sub> cfu/g. U usitnjenim neopranim listovima salate varijabilnost je bila nešto manja pa se UBB kretao od 3,73 do 5,74 log<sub>10</sub> cfu/g, a kod opranih listova taj broj se kretao od 3,08 do 5,27 log<sub>10</sub> cfu/g. Nakon pranja, prosječna redukcija UBB na površini listova je iznosila log 2,27, a u dubini svega log 0,42. S obzirom da se usitnjavanjem uzoraka na podlogu nasijavaju bakterije i sa površine i iz dubine lista, onda je veći UBB nakon usitnjavanja listova razumljiv, naročito prije pranja. Pri tome se ne može uočiti nikakva korelacija između početne kontaminacije i UBB nakon pranja i mljevenja listova. Tako npr. u uzorku kupljenom u proljeće (6. mart) UBB na površini neopranih listova je iznosio 1,05 log<sub>10</sub> cfu/g, a u dubini listova 4 log<sub>10</sub> cfu/g. Nakon pranja UBB na površini listova istog uzorka se redukovao za svega log 0,24, a u dubini listova nije došlo do redukcije. U uzorku kupljenom u jesen (26. novembar) UBB na površini neopranih listova zelene salate je iznosio 5,19 log<sub>10</sub> cfu/g, a u dubini 5,69 log<sub>10</sub> cfu/g. Nakon pranja UBB ovog uzorka se redukovao na površini listova za 3,49 log<sub>10</sub> cfu/g a u dubini listova za 2,29 log<sub>10</sub> cfu/g. Na nepostojanje korelacije između početne kontaminacije i UBB nakon pranja ili usitnjavanja utiče više faktora. Iako su za analize birani zdravi i neoštećeni listovi, oni su ipak mogli da imaju sitne povrede koje se nisu vidjele golim okom. U njima su se umnožavale bakterije i kroz njih su prodirale u dubinu listova. Takođe, vlažnost listova tokom rasta salate, branja, transporta i čuvanja do momenta analize može uticati na raspoloživost nutrijenata, a samim tim i na razmnožavanje mikroorganizama, njihovo pričvršćivanje na površinu kao i prodiranje kroz stome i intercelulare [21]. Visoka početna kontaminacija zdravih i suvih listova ne mora da znači i veliki broj mikroorganizama u unutrašnjim tkivima lista. Isto tako manja početna kontaminacija na listovima koji su bili vlažni i sa sitnim povredama, može da znači veliki broj mikroorganizama u dubini listova.

Na osnovu srednje vrijednosti se ipak može reći da pranje vodovodnom vodom značajnije mijenja

UBB na površini listova zelene salate, dok se ta promjena ne odnosi na usitnjene listove. (Slika 1). Prosječan UBB u opranim i usitnjenim listovima zelene salate ( $4,53 \log_{10}$  cfu/g) ne odstupa značajnije od broja konstatovanog u drugim istraživanjima [17,22], iako početna kontaminacija može da bude i mnogo veća [15].



Slika 1. Prosječan UBB na površini (A) i u dubini listova (B) zelene salate prije (1) i nakon pranja (2)

Figure 1. Average value of aerobic plate count on the surface area (A) and in the interior parts of lettuce before (1) and after washing (2)

Uzgajanje na hranljivim podlogama kao metoda određivanja UBB je ograničena samo na kulturabilne vrste i sojeve bakterija. U kvalitativnom smislu u epifitnoj mikroflori na površini zelene salate se najčešće nalaze bakterije familija *Pseudomonadaceae* i *Enterobacteriaceae* i to rodova *Pseudomonas*, *Pantonea* i *Erwinia* [23,24]. Epifitne bakterije imaju sposobnost da se pričvrste pojedinačno ili u grupama za površinu lista duž provodnih sudova i oko stoma. Mnoge od njih imaju sposobnost formiranja biofilma. U istraživanju [25] utvrđeno je da od 20 izolata epifitnih bakterija koje su se mogle uzgajati na podlogama čak 13 ima sposobnost formiranja biofilma. Iz tog razloga se UBB nakon pranja redukuje samo na površini listova. Nakon pranja vodovodnom vodom, na površini listova ostane mali broj ćelija koje se mogu odvojiti brisom i uzgojiti na hranljivoj podlozi (Slika 1, Tabela 1). Međutim, usitnjavanjem listova na hranljivu podlogu se nasijavaju i mnogobrojne ćelije koje nisu odvojive od lista, (adhezirane i u biofilmu) i one koje su prodrle u unutrašnjost listova, tako da se stiče utisak male redukcije UBB u usitnjenim listovima i prije i nakon pranja.

Tabela 1. Procentualna zastupljenost grupa  $\log_{10}$  cfu/g UBB u uzorcima zelene salate

Table 1. A percentage of groups  $\log_{10}$  cfu/g total bacterial count in lettuce samples

Raspon $\log_{10}$ cfu/g Range $\log_{10}$ cfu/g	% uzoraka neoprane salate % of unwashed lettuce samples		% uzoraka oprane salate % of washed lettuce samples	
	Površina lista Surface area	Dubina lista Interior parts	Površina lista Surface area	Dubina lista Interior parts
0-1	0,00	0,00	<b>25,00</b>	0,00
1-2	<b>2,50</b>	0,00	<b>37,50</b>	0,00
2-3	<b>20,00</b>	0,00	<b>25,00</b>	0,00
3-4	<b>15,00</b>	<b>20,00</b>	<b>12,50</b>	<b>40,00</b>
4-5	<b>47,00</b>	<b>50,00</b>	0,00	<b>47,50</b>
5-6	<b>15,00</b>	<b>30,00</b>	0,00	<b>12,50</b>

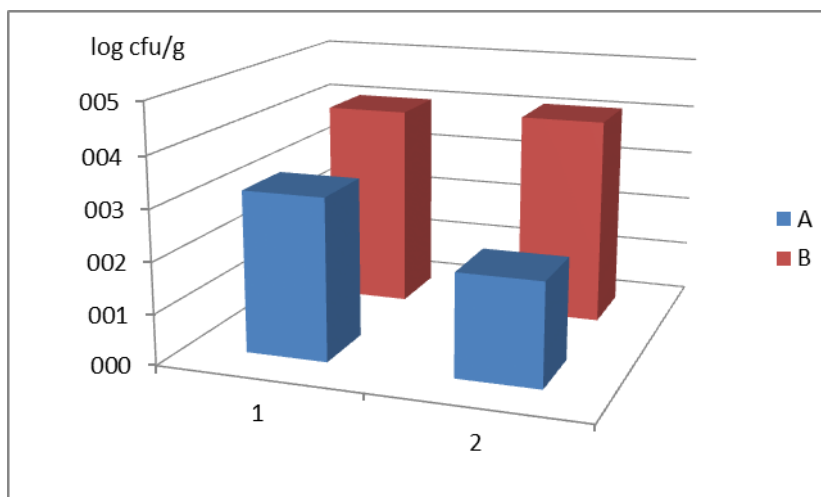
Teškoća sa određivanjem UBB endofitske mikroflora je u nekim istraživanjima riješena sa

kratkotrajnom sterilizacijom površine lista hlorom [23]. Iako je aktivni hlor obezbojio površinu lista i prošao nekoliko mm u dubinu lista, autori smatraju da većina bakterija na listovim različitim vrsta salate pripada epifitskoj mikroflori. Međutim, biofilm nekih vrsta bakterija formiran na površini lista, uz stome i provodne sudove može omogućiti preživljavanje drugih, pa i humanih patogena [26]. Zbog toga sa stanovišta zdravstvene ispravnosti skoro i nema značaja da li su ili nisu bakterije prodrle u dubinu lista. Pranje vodovodnom vodom koje je uobičajeno u domaćinstvima slabo redukuje UBB i ne otklanja biofilm. Da bi se obezbijedila zdravstvena ispravnost i održivost zelene salate, u industrijskoj proizvodnji stalno se istražuju novi i efikasniji načini pranja [17,22,27].

Od 160 analiziranih uzoraka samo je na jednom uzorku površine listova neoprane zelene salata konstatovano prisustvo *Salmonella* vrsta, dok *E. coli* nije konstatovana ni u jednom uzorku. Mnogi sojevi *E. coli*, kao i *Salmonella* vrsta mogu da se pričvrste, formiraju biofilm i umnožavaju na površini i u dubini listova zelene salate [19,20,26,28-30]. Odsustvo *E. coli* u analiziranim uzorcima ukazuje na nepostojanje fekalne ili neke druge kontaminacije tokom obrade, branja i prometovanja salatama. Detekcija *Salmonella* vrsta u jednom uzorku se može povezati sa kontaminacijom prilikom manipulacije na tržnici i može biti iz različitih izvora (ptice, insekti, ljudi i sl.).

Najviše uzoraka je bilo kontaminirano koagulaza pozitivnim stafilokokama koje su pronađene na površini zelene salate u 57,5 % neopranih i 12,5 % opranih uzoraka. U dubini listova ove bakterije nisu pronađene ni u jednom uzorku. Kontaminacija sa *Staphylococcus aureus* se uvijek povezuje sa lošom higijenom ljudi koji rukuju hranom, što je najverovatniji uzrok i velikom broju pozitivnih uzoraka zelene salate. U prilog tome govori i detekcija ove bakterije u proizvodima spremnim za korištenje [31,32]. Poznato je da *S. aureus* formira biofilm na medicinskoj opremi i tkivima [33]. Moguće je da je formiranje biofilma na površini biljaka inhibirano biološki aktivnim materijama koje one sadrže [34]. Sulfitoredujuće klostridije detektovane su u 7,5% uzoraka oprane i neoprane zelene salate na površini listova i u 22,5% uzoraka u dubini listova. To su sporogene anaerobne bakterije koje se nalaze u zemljištu i njihove spore se lako mogu naći na listovima salate. Kontaminacija zelene salate sporama je vjerovatnija iako je uzgojnim metodama nemoguće razdvojiti spore od vegetativnih oblika. Detekcija ovih bakterija je vrlo značajno kod pakovanja svježe rezane salate u vakuum pakovanje [35].

Ukupan broj kvasaca i plijesni (KiP) takođe varira, naročito na površini neopranih listova salate (od 0,56 do 4,32 log<sub>10</sub> cfu/g), dok je variranje u usitnjenim listovima nešto manje što se posebno odnosi na neoprane listove (od 3,08 log 4,98 log<sub>10</sub> cfu/g). Prosječan broj KiP u usitnjenim uzorcima prije pranja je 4,03 log<sub>10</sub> cfu/g, što je konstatovano i u drugim sličnim istraživanjima [15,24]. Na slici 2 je vidljivo da se ukupan broj KiP u usitnjenim listovima ne redukuje pranjem. Prosječna redukcija broja KiP nakon pranja, na površini listova je 1,16 log, ali nije najveća kod uzorka sa najvećom početnom konatminacijom. Najveća redukcija nakon pranja je na površini listova uzorka kupljenog u jesen (26. oktobar) i iznosi 2,10 log, a najmanja je u uzorku kupljenom u proljeće (7. april).



Slika 2. Prosječan ukupan broj KiP na površini (A) i u usitnjenim listovima (B) zelene salate prije (1) i nakon pranja (2)

Figure 2. Average value of total fungi count on the surface area (A) and in the interior parts of lettuce before (1) and after washing (2)

U usitnjenim listovima je konstatovan veći broj kvasaca i plijesni prije, a naročito nakon pranja (Slika 2 i Tabela 2).

Tabela 2. Procentualna zastupljenost grupa  $\log_{10}$  cfu/g KiP u uzorcima zelene salate

Table 2. A percentage of groups  $\log_{10}$  cfu/g total fungi count in lettuce samples

Raspon $\log_{10}$ cfu/g Range $\log_{10}$ cfu/g	% uzoraka neoprane salate % of unwashed lettuce samples		% uzoraka oprane salate % of washed lettuce samples	
	Površina lista Surface area	Dubina lista Interior parts	Površina lista Surface area	Dubina lista Interior parts
0-1	<b>7,50</b>	0,00	<b>32,50</b>	0,00
1-2	<b>22,50</b>	0,00	<b>40,00</b>	0,00
2-3	<b>37,50</b>	0,00	<b>25,00</b>	<b>15,00</b>
3-4	<b>30,00</b>	<b>57,00</b>	<b>2,50</b>	<b>52,50</b>
4-5	<b>2,50</b>	<b>43,00</b>	0,00	<b>30,00</b>
5-6	0,00	0,00	0,00	<b>2,50</b>

Plijesni koje kontaminiraju salatu formiraju hife i njima se pričvrćuju za površinu listova prodiruću kroz stome, intercelulare i povrede na listovima u dubinu lista. Usitnjavanjem uzorka, hife se lome i kidaju, a svaki segment hife može da da novu koloniju, čak i kada plijesni ne sporuliraju. To je razlog da je u usitnjenim listovima konstatovan znatno veći broj kvasaca i plijesni nego na površini. Pranje, dodatno kida hife, a ne može sve da ih ukloni, tako da se nakon pranja i sitnjenja uzorka na hranljivoj podlozi pojavljuje više kolonija. Ova činjenica je značajna ako se salata pere, sitni i stavlja u promet kao gotov proizvod, jer će se kvasci i plijesni u tom slučaju umnožavati. Ovu činjenicu potvrđuje istraživanje populacije gljiva na usitnjenoj salati koja se pojavljuje u marketima (ready-to-eat) u Italiji gdje je utvrđen veliki broj KiP u gotovim proizvodima već drugog dana roka trajanja [36]. Takođe je uočena velika varijabilnost ukupnog broja KiP u pojedinačnim uzorcima (od 2,6 do 5,47  $\log_{10}$  cfu/g) i mala razlika varijabilnosti broja između proljećne i ljetnje sezone. Od kvasaca su u zelenoj salati najzastupljeniji rodovi *Candida oleophila* i vrste roda *Rhodotorula*, a od plijesni *Cladosporium fulvum*, *Penicillium italicum* i *Aspergillus flavus*. S obzirom da su *P. italicum* i *A. flavus* mikotoksigene njihovo umnožavanje u usitnjenoj salati nikako nije poželjno. Osim toga razmnožavanje plijesni pomaže prodiranje i učvrćivanje patogenih vrsta bakterija [37].

## ZAKLJUČCI

Pranje vodovodnom vodom značajnije redukuje ukupan broj mikroorganizama samo na površini listova zelene salate, dok je redukcija u usitnjenim listovima mnogo manja ili je uopšte nema. Prosječan UBB u opranim usitnjenim listovima ( $4,53 \log_{10}$  cfu/) je veći nego na njihovoj površini ( $2,52 \log_{10}$  cfu/g) i samo za  $0,42 \log_{10}$  cfu/g manji od prosječnog UBB usitnjenih neopranih listova. UBB na površini i u usitnjenim listovima zelene salate je vrlo varijabilan i zavisi od uslova uzgoja, manipulacije, vlažnosti, starosti i oštećenosti listova. Mnoge epifitske bakterije imaju sposobnost pričvršćivanja za površinu listova i formiranja biofilma u kojem mogu da prežive i humani patogeni. Prosječan broj KiP u usitnjenim listovima se ne redukuje pranjem što je posljedica najvećim dijelom kidanja hifa kod pranja i usitnjavanja. Ova činjenica je naročito značajna kod salate koja se usitnjava i pakuje za prodaju jer može da utiče na rok trajanja proizvoda i umnožavanje patogena u unutrašnjosti listova.

## Zahvalnost

Istraživanja su podržana od strane Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske kroz projekat: **“Zastupljenost bakterija, kvasaca i plijesni u svježem voću i povrću kao posljedica sposobnosti pričvršćivanja i prodiranja u unutrašnja tkiva”** (19/6-020/961-19/14).

## LITERATURA

- [1] FAO/WHO: Microbiological hazards in fresh fruits and vegetables. Microbiological risk assessment series. Meeting Report, (2008) 1-38.
- [2] Berger, N. C., V.S. Sodha, K.R. Shaw, M.P. Griffin, D. Pink, P. Hand, G. Frankel: Fresh fruit and vegetables as vehicles for the transmission of human pathogens. *Environ Microbiol*, **12**(9) (2010) 2385-2397.
- [3] Centers for Disease Control and Prevention: Surveillance for foodborne disease outbreak - United States, 1998-2008. *MMWR*, **62**(2) (2013) 1-40.
- [4] Friesema, I., G. Sigmundsdottir, K. van der Zwaluw, A. Heuvelink, B. Schimmer, C. de Jager, B. Rump, H. Briem, H. Hardardottir, A. Atladottir, E. Gudmundsdottir, W. van Pelt: An international outbreak of Shiga toxin-producing *Escherichia coli* O157 infection due to lettuce, *Euro Surveill*, **13** (50) (2008), pii=19065.
- [5] Slayton, B. R., G. Turabelidze, D.S. Bennett, A.C. Schwensohn, Q.A. Yaffee, F. Khan, C. Butler, E. Trees, L.T. Ayers, L.M. Davis, S.A. Laufer, S. Gladbach, I. Williams, B.L. Gieraltowski: Outbreak of shiga toxin-producing *Escherichia coli* (STEC) O157:H7 associated with Romaine lettuce consumption. *PLOS/ONE*, **8** (2) (2011) 1-6.
- [6] Werner, S., K. Boman, I. Einemo, M. Erntell, B. de Jong, A. Lindqvist, S. Löfdahl, A. Meeuwisse, G. Ohlen, M. Olsson, I. Persson, A. Runehagen, G. Rydevik, U. Stamer, E. Sellström, Y. Andersson: Outbreak of *Salmonella* Stanley in Sweden associated with alfalfa sprouts. *Euro Surveill*, **12** (42) (2007) pii=3291.
- [7] Westrell, T., N. Clampa, F. Boeleart, B. Helwigh, H. Korsgaard, M. Chriel, A. Ammon, P. Mäkelä: Zoonotic infections in Europe in 2007: a summary of the EFSA-ECDC annual report. *Euro surveill* **14** (3) (2009) pii=19100.
- [8] Mohle-Boetani, J. C., J.A. Farrar, S.B. Werner, D. Minassian, R. Bryant, S. Abbott, L. Slutsker, D.J. Vugia: *Escherichia coli* O157 and *Salmonella* infections associated with sprouts in California, 1996-1998. *Ann Intern Med*, **135** (4) (2001) 239-247.

- [9] Tournas, H. V.: Spoilage of vegetable crops by bacteria and fungi and related health hazards. *Crit Rev Microbiol*, **31**(1) (2005) 33-44.
- [10] Gu, G., Z. Luo, M.J. Cevallos-Cevallos, P. Adams, G. Vallidis, A. Wright, H.C.A. Bruggen: Occurrence and population density of *Campylobacter jejuni* in irrigation ponds on produce farms in the Suwannee River Watershed. *Can J Microbiol*, **59** (5) (2013) 339-346.
- [11] Moss, O. M.: Fungi, quality and safety issues in fresh fruits and vegetables. *J Appl Microbiol*, **104** (5) (2008) 1239-1243.
- [12] Barth, M., T. Hankinson, H. Zhuang, F. Breidt: Microbiological spoilage of fruit and vegetables. Eds. Sperber, W. H., P.M. Doyle. *Compendium of the microbiological spoilage of foods and beverages*, Springer Science + Business Media, (2009) pp. 135-183.
- [13] Mukherjee, A., D. Speh, E. Dyck, F. Diez-Gonzalez: Preharvest Evaluation of Coliforms, *Escherichia coli*, *Salmonella* and *Escherichia coli* O157:H7 in organic and conventional produce grown by Minnesota Farmers. *Journal of Food Protection*, **67**(5) (2004) 894-900.
- [14] Loncarevic, S., G.S. Johannessen, M.L. Rorvik: Bacteriological quality of organically grown leaf lettuce in Norway. *Lett Appl Microbiol*, **41** (2) (2005) 186-189.
- [15] Maffei, D. F., N.F.A. Silveira, M.P.L.M. Catanozi: Microbiological quality of organic and conventional vegetables sold in Brazil. *Food Control*, **29** (2013) 226-230.
- [16] Smith, S., M. Dunbar, D. Tucker, D.W. Schaffner: Efficacy of commercial produce wash on bacterial contamination of lettuce in a food service setting. *J Food Prot*, **66** (12) (2003) 2359-2361.
- [17] Almeida de Oliveira, A. B., A.C. Ritter, E.C. Tondo, M.I. Cardoso: Comparison of different washing and disinfection protocols used by food services in Southern Brazil for lettuce (*Lactuca sativa*). *Food Nutr Sci*, **3** (1) (2012) 28-33.
- [18] Topalić-Trivunović Lj., A. Savić, J. Kovačević, Lj. Balešević, S. Matoš, M. Šolaja: The microbiological status of (ready to eat) lettuce before and after standard washing. *Glasnik hemičara tehnologa i ekologa RS*, **10** (2014) 51-56.
- [19] Brandl, M. T., R. Amundson: Leaf age as a risk factor in contamination of lettuce with *Escherichia coli* O157:H7 and *Salmonella enterica*. *Appl Environ Microbiol*, **74** (8) (2008) 2298-2306.
- [20] Schikora, A., V.A. Garcia, H. Hirt: Plants as alternative hosts for *Salmonella*. *Trends Plant Sci*, **17** (5) (2012) 245-249.
- [21] Hirano, S. S., C.D. Upper: Bacteria in the leaf ecosystem with emphasis on *Pseudomonas syringae* – a pathogen, ice nucleus, and epiphyte. *Microbiol Mol Biol Rev*, **64** (3) (2000) 624-653.
- [22] Wulfkuehler, S., L. Kurfiss, D.R. Kammerer, A. Weiss, H. Schmidt, R. Carle: Impact of different washing procedures on quality of fresh-cut iceberg lettuce (*Lactuca sativa* var. *capitata* L.) and endive (*Cichorium endivia* L.). *Eur Food Res Technol*, **236** (2013) 229-241.
- [23] Hunter, P. J., P. Hand, D. Pink, J.M. Whipps, G.D. Bending: Both leaf properties and microbe-microbe interactions influence within-species variation in bacterial population diversity and structure in the lettuce (*Lactuca* species) phyllosphere. *Appl Environ Microbiol*, **76** (24) (2010) 8117-8125.
- [24] Oliveira, M. A., V.M. Souza, A.M.M. Bergamini, E.C.P. Martins: Microbiological quality of fresh lettuce from organic and conventional production. *Food Microbiol*, **27** (5) (2010) 679-684.
- [25] Nongkhaw, F. M. W., S.R. Joshi: Distribution pattern analysis of epiphytic bacteria on ethnomedicinal plant surfaces: A micrographical and molecular approach. *JMAU*, **2** (1) (2014) 34-40.
- [26] Yaron, S., U. Römling: Biofilm formation by enteric pathogens and its role in plant colonization and persistence. *Microb Biotechnol*, **7**(6) (2014) 496-516.
- [27] Gil, M. I., M.V. Selma, F. López-Gálvez, A. Allende: Fresh-cut product sanitation and wash

water disinfection: Problems and solutions. *Int J Food Microbiol*, **134** (1-2) (2009) 37-45.

[28] Brandl, T. M.: Plant lesions promote the rapid multiplication of *Escherichia coli* O157:H7 on postharvest lettuce. *Appl Environ Microbiol*, **74** (17) (2009) 5285-5289.

[29] Kroupitski, Y., R. Pinto, M.T. Brandl, E. Belausov, S. Sela: Interactions of *Salmonella enterica* with lettuce leaves. *J Appl Microbiol*, **106** (2009) 1876-1885.

[30] Lim, J.-A., D.H. Lee, S. Heu: The interaction of human enteric pathogens with plants. *Plant Pathol J*, **30** (2) (2014) 109-116.

[31] Najafi, M. B. H., M. Bahreini: Microbiological quality of mixed fresh-cut vegetable salads and mixed ready-to-eat fresh herbs in Mashhad, Iran. *IPCBE*, **39** (2012) 62-66.

[32] Lucero Estrada, C. S. M., L.E. Acaraz, S.E. Satorres, E. Manfredi, L. del C. Velazquez: Presence of enterotoxigenic *Staphylococcus aureus* in artisan fruit salads in the city of San Luis, Argentina. *BJM*, **44** (4) (2013) 1155-1161.

[33] Otto, M. *Staphylococcal bifilm*. *Curr Top Microbiol Immunol*, **322** (2008) 207-228.

[34] Payne, D. E., N.R. Martin, K.R. Parzych, A.H. Rickard, A. Underwood, B.R. Boles: Tannic acid inhibits *Staphylococcus aureus* surface colonization in an IsaA-Dependent Manner. *Infect Immun*, **81**(2) (2013) 496-504.

[35] Hao, Y. Y., R.E. Brackett, L.R. Beuchat, M.P. Doyle: Microbiological quality and the inability of proteolytic *Clostridium botulinum* to produce toxin in film-packaged fresh-cut cabbage and lettuce. *J Food Prot*, **61**(19) (1998) 1148-1153.

[36] Corato, U. D.: Fungal population dynamics in ready-to-eat salads during a shelf-life in Italy. *JASTA*, **2** (2012) 569-576.

[37] Richards, G. R., L.R. Beuchat: Metabiotic associations of molds and *Salmonella* Poona on intact and wounded cantaloupe rind. *Int J Food Microbiol*, **97** (3) (2005) 329-339.

## THE OCCURRENCE OF MICROORGANISMS ON LEAF SURFACE AND IN INTERIOR PARTS OF LETTUCE

Consumption of fresh fruit and vegetables is imposed as a necessity of modern man. However, the use of thermally unprocessed foods carries the risk of food poisoning caused by various microorganisms. In this study was determined the total count of aerobic mesophilic bacteria, yeasts and molds, as well as the presence of *Escherichia coli*, *Salmonella* species, sulphite-reducing clostridia, coagulase positive staphylococcus, on the surface and in the interior parts of lettuce leaves before and after washing. Samples for analysis were purchased from the local market place in Banja Luka in spring and autumn 2015. 160 samples were tested. The total count of aerobic mesophilic bacteria on lettuce leaf surface is reduced by 2.27 log by washing while the reduction in the interior parts of lettuce leaves was much smaller and was only 0.42 log. Total count of yeast and molds on lettuce leaves surface after the washing is reduced by log 1.16, while in the interior parts of lettuce leaves reduction does not occur. *E. coli* was not found neither on the surface, nor in the interior parts of lettuce leaves. *Salmonella* species were identified in one sample on the leaves surface of unwashed lettuce. Most of the samples were contaminated with coagulase-positive staphylococci that were found on the lettuce leaf surface in 57.5% of unwashed and 12.5% of washed samples. In the interior parts of lettuce leaves these bacteria were not found. Sulphite-reducing clostridia were detected in 7.5% of washed and unwashed samples on lettuce leaves surface and in 22.5% of samples in the interior parts of the leaves.

Keywords: lettuce, microbiological quality, surface area, interior parts



## **ZDRAVSTVENO - SANITARNI NADZOR NAD VODOSNABDIJEVANJEM IZVORIŠTA ŽERAVICA GRADIŠKA**

**Stručni rad**

Ljiljana Stojanovic Bjelic<sup>1</sup>, Rosa Bajčić<sup>2</sup>, Dragana Nešković Markić<sup>3</sup>, Obrenija Kalamanda<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Panevropski univerzitet Apeiron, [ljiljana.v.stojanovicbjelic@apeiron-edu.eu](mailto:ljiljana.v.stojanovicbjelic@apeiron-edu.eu), <sup>2</sup> K. P. VODOVOD GRADIŠKA, Banja Luka, Republika Srpska, BiH, <sup>3</sup> J.P. "DEP-OT"<sup>4</sup> d.o.o., Banja Luka, Republika Srpska, BiH,

<sup>4</sup> Univerzitet za poslovne studije, Banja Luka, Republika Srpska, BiH

Vodosnabdijevanje opštine Gradiška zasnovano je na iskorišćenju značajnih rezervi podzemnih voda u Lijevcu polju. Istražnim radovima i analizama kvaliteta vode podzemne akumulacije, izvršenim prije izgradnje prvog vodovodnog objekta 1958 godine, došlo se do zaključka da kako kvalitativno, tako i kvantitativno, izvorište Žeravice zadovoljava potrebe za vodosnabdijevanjem stanovništva i privrede opštine Gradiška. Izvorište Žeravica je dugoročni vodni resurs za potrebe snabdijevanja vodom za piće stanovništva i privrede opštine Gradiška. Budući da se radi o značajnim rezervama podzemnih voda, (po geološko hidrološkim analizama sa ovog područja se može eksploatirati oko 600 L/s vode), zaštita ovakvog vodnog resursa je prioritarna aktivnost. Prosječna količina vode koja se eksploatira sa izvorišta Žeravica iznosi 335 L/s.

Cilj rada je da se ukaže na potrebu stalnog zdravstveno-sanitarnog nadzora nad vodosnabdijevanjem izvorišta Žeravica u pogledu zaštite i kvaliteta vode, koju piju stanovnici opštine Gradiška.

Ključne reči: zdravstveno-sanitarni nadzor, kvalitet vode

### **UVOD**

Izvorište Žeravica je vodni resurs koji se koristi za potrebe snabdijevanja vodom za piće stanovništva i privrede opštine Gradiška. Crpljenje i distribucija vode za piće se odvija tako što se voda iz bunara crpi iz drugog vodonosnog sloja (koji se nalazi oko 25 m dubine). Istražnim radovima i analizama kvaliteta vode, izvorište zadovoljava potrebe za vodosnabdijevanjem stanovništva i privrede opštine Gradiška.

### **CILJ RADA**

Cilj rada je da se ukaže na potrebu stalnog zdravstveno-sanitarnog nadzora nad vodosnabdijevanjem izvorišta Žeravica u pogledu zaštite i kvaliteta vode koju piju stanovnici opštine Gradiška. Po prvi put su kroz ovaj rad integrisani rezultati ispitivanja i prikazan je zdravstveni aspekt kvaliteta vode za piće iz centralnog vodovodnog sistema Gradiška kao i nedostaci prilikom analize i obrade podataka.

### **METOD RADA**

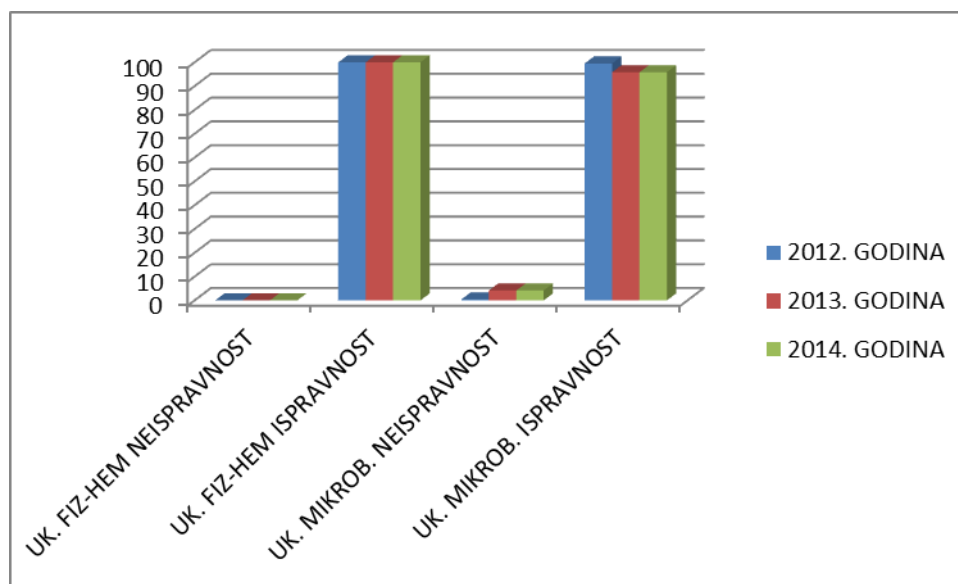
Opština Gradiška s dijelom prigradskih naselja za vodosnabdijevanje koristi podzemne vode iz aluvijalno-terasnih sedimenata rijeke Vrbas, odnosno rijeke Save. Uzimanje uzoraka vode za analizu izvorišta Žeravica je vršeno je u periodu od 2012 do 2014 godine, čime su obuhvaćeni različiti vremenski i klimatski uslovi kako bi se dobila prava slika kvaliteta vodosnabdijevanja za

više hidroloških ciklusa. Uzorci su uzimani tri puta mjesečno sa po 6 uzoraka za svaki mjesec, tokom perioda 2012 – 2014. godina i to neposredno nakon hlorisanja vode, osim u slučajevima za analizu trihalometana kada su uzorci uzimani u krajnjoj tački vodovodnog sistema. Na svakom mjestu uzorkovanja je moguća je kontaminacija vode, što predstavlja potencijalnu opasnost za krajnje korisnike. Javnu zdravstvenu kontrolu kvaliteta vode za piće čine: ispitivanja fizičko-hemijske, mikrobiološke, virusološke, parazitološke, biološke i radiološke ispravnosti. Rezultati istraživanja su integrisani i prikazani na slici 1.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Uzorci vode na lokaciji izvorište Žeravica uzimani su: tri puta mjesečno za osnovni pregled vode i jednom godišnje, za periodični pregled vode. Na svim lokalitetima nije utvrđeno prisustvo organohlorinih i organofosforinih insekticida, triazinskih herbicida i polihlorovanih bifenila, što govori o dobroj zaštiti izvorišta, i pored toga što izvorište Žeravica pripada grupi izvorišta velike ugroženosti. Trihalometani su u granicama MDK. Deterdženti su u granicama referentnih vrijednosti. Kod fizičko-hemijskih parametara uočava se dobra ujednačenost rezultata na svim lokalitetima što upućuje na razmišljanje da se radi o praktično istom akviferu. Niske referentne vrijednosti amonijaka i nitrita ukazuje na dobar kvalitet vode za piće. Kada su u pitanju teški metali, svi rezultati ukazuju da su vrijednosti ispod vrijednosti MDK [1]. Rezultati izveštaja na radioaktivnost pokazuju da ne prelaze dozvoljene mjerne jedinice.

Najveći procenat mikrobiološki neispravnih uzoraka vode za piće registrovan je na izvorištu tj. iz bunara iz kojih se eksploatiše sirova voda, kao i iz distributivne mreže izvorišta Žeravica. Najčešći uzročnici mikrobiološke neispravnosti su prekomjerno prisustvo aerobnih mezofilnih bakterija i koliformnih bakterija fekalnog porijekla (citrobacter, enterobacter, seratia...).



Slika 1. Prikaz sa ukupnom fizičko-hemijskom i mikrobiološkom neispravnošću i ispravnošću uzoraka vode u 2012, 2013. i 2014. godini.

Iz slike 1 može se vidjeti da svi analizirani parametri kvaliteta vode izvorista Žeravica zadovoljavaju Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće i ne prelaze granične vrijednosti koje su propisane. Analizirani uzorci i sa stanovišta zdravstvenog aspekta su ispravni. Najčešći uzročnici neispravnosti su bile aerobne mezofilne bakterije i ukupne koliformne bakterije, zatim

koliformne bakterije fekalnog porjekla. Zapaža se visoka zastupljenost aerobnih mezofilnih bakterija kao uzročnika neispravnosti. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji, najvažniji mikrobiološki zdravstveni indikator u vodi za piće je E.coli čije prisustvo u vodi za piće nije dozvoljeno i predstavlja rizik za zdravlje, čije vrijednosti nisu pokazane u analiziranom periodu kao ni prisustvo Pseudomonasa aeruginosa.

## ZAKLJUČAK

Na osnovu rezultata dobijenih fizičko-hemijskim analizama vode za piće u istraživačkom periodu 2012 -2014. godini, utvrđene vrijednosti parametara su u granicama referentnih vrijednosti, na svih 648 uzetih uzoraka tokom analiziranog perioda.

Analiza mikrobioloških rezultata ispitivanja vode za piće iz kontrolisanog vodovodnog sistema u periodu od 2012- 2014. godine je pokazala povećan broj aerobnih mezofilnih bakterija, koje imaju manji higijensko-epidemiološki značaj i nemaju uticaja na zdravlje ljudi, kao i prisustvo koliformnih bakterija fekalnog porjekla u sporadičnim slučajevima. Broj od 19 uzetih uzoraka tokom navedenih godina pokazuju da utvrđene vrijednosti nisu u granicama referentnih vrijednosti, odnosno 0,029 % je neispravnih uzoraka.

Dobijeni rezultati kontrole vode za piće, ne odstupaju od rezultata višegodišnjih kontrola. To znači da je voda za piće konstantnog kvaliteta i u potpunosti ispunjava domaće i međunarodne standarde, u odnosu na region gde je neophodan visok stepen prerade, kako bi se obezbjedila zdravstveno ispravna voda. Analiza je takođe pokazala da nema porasta broja hidričnih epidemija i broja oboljelih u hidričnim epidemijama za ispitivani period, čak ni u vrijeme elementarne nepogode koja se manifestovala poplavama na području opštine Gradiška.

Sve osobine vode za piće, odnosno svi pokazatelji nemaju jednak značaj u pogledu opasnosti po zdravlje ljudi, pa je i dat nijansiran tretman u pogledu zdravstvenih normi. Odstupanje od vrijednosti prirodnog sadržaja i porijekla bilo kog pokazatelja nije uvijek i dovoljan razlog da se voda proglasi zdravstveno neispravnom, ali se svakako mora tražiti uzrok toj pojavi. Na osnovu analize parametara kvaliteta vode izvorišta Žeravica u periodu 2012 -2014.godini, može se zaključiti da je voda dobrog kvaliteta i zdravstveno ispravna za potrebe vodosnabdjevanja opštine Gradiška.

Imajući u vidu zadatke i ciljeve definisane zdravstveno-sanitarnim nadzorom, kontrolom i dobijenim rezultatima analize kvaliteta vode za piće centralnog vodovodnog sistema Gradiška, predlažu se sljedeće mjere za smanjenje ugroženosti izvorišta Žeravica:

- U zoni strogog režima izvršiti pomjeranje ograde – udaljenost granice zone od najbližeg vodozahvatnog;
- U zoni uže zaštite identifikovana domaćinstva priključiti na kanalizacionu mrežu.
- Rešavanjem kanalizacionog sistema zaštititi će se i vodoizvorište od eventualnih zagađenja;
- Kontrolisati da li se poljoprivredna proizvodnja izvodi u skladu da Pravilnikom o mjerama zaštite ( Sl. Gl. RS br.7 od 2003.g. );
- Uvesti praćenje uticaja hemijskih polutanata, kao sto su parametri iz grupe kancerogenih materija koji bi mogli uticati na zdravlje stanovništa opštine i Republike Srpske;
- Minimum dva puta godišnje ( za vrijeme najnižih i najviših nivoa podzemne vode ), uzeti uzorke i izvršiti fizičko-hemijsku i mikrobiološke analize vode iz nekoliko karakterističnih bušotina ( piježometara );
- Postaviti saobraćajne znakove na svim pristupnim putevima izvorišta, ulazak u zonu zaštite izvorišta;
- Polazeći od toga da je voda životna namirnica i da ni jedan oblik života na zemlji nije moguć bez nje, pravilna kontrola vode za piće, uporedivost rezultata i jednoobraznost u ispitivanju zdravstvene ispravnosti vode za piće – sve to nije moguće ako se ne ujednače

načini uzimanja uzoraka vode, priprema uzorka i uslovi transporta, ako se ne odrede rokovi u kojima se ispitivanje mora izvršiti, ne standardizuju metode za laboratorijsku analizu vode i standardizuje i unificira oprema.

- U slučaju eventualne pojave zagađenja na nekoj tački opažanja, pooštriti kriterije i uslove korištenja prostora uže i šire zaštitne zone crpilišta.
- Maksimalno zaštititi izvorište usklađeno sa zakonskom regulativom

## LITERATURA

1. Dalmacija B., Knežević T., Čukić Z., Tanasković M., Petrović O., Martinović V., Kalafatić V., Pavlović R., Pavlović S., Klačnja M., Karlović E. 1996. Kvalitet vode za piće-preporučeni standardi i normativi, Savezni zavod za zaštitu i unapređenje zdravlja, Beograd;
2. Dalmacija B. 1999: Priprema vode za piće u svetlu novih standarda i normativa, Novi Sad;
3. Dalmacija B. 2000: Kontrola kvaliteta voda u okviru upravljanja kvalitetom, Novi Sad;
4. Grupa autora 1999 "Voda za piće" standardne metode za ispitivanje higijenske ispravnosti NIP "Privredni pregled", Beograd;
5. Komunalna higijena. 1950 Medicinska knjiga, Beograd – Zagreb;
6. Program kontrole kvaliteta vode vodovodnog sistema Gradiška iz 1991. godine,
7. WHO, Guidelines for Drinking Water Quality. Second Ed. Vol.2, Health Criteria and Other Supporting Information, Geneva, 1996;

## HEALTHY - SANITARY CONTROL OVER WATER SUPPLY SOURCE ŽERAVICA GRADIŠKA

Ljiljana Stojanovic Bjelic<sup>1</sup>, Rosa Bajčić<sup>2</sup>, Dragana Nešković Markić<sup>3</sup>, Obrenija Kalamanda<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Pan-European university Apeiron, Ljiljana.v.stojanovicbjelic@apeiron-edu.eu,

<sup>2</sup> K. P. VODOVOD GRADIŠKA, Banja Luka, Republic of Srpska, B&H,

<sup>3</sup> P.C. "DEP-OT" d.o.o., Banja Luka, Republic of Srpska, B&H,

<sup>4</sup> University of Business Studies, Banja Luka, Republic of Srpska, B&H

Water supply Municipality of Gradiska is based on the utilization of significant reserves of ground water in Lijevce field. Investigations and analyzes the quality of underground water reservoirs, made prior to the construction of the first water supply facility in 1958. godine, came on the conclusion both qualitatively and quantitatively origins Zeravica meets the needs for water supply of the population and economy of the Municipality of Gradiska. Zeravica water source is a long-term water resource for drinking water supply needs of the population and economy of the Municipality of Gradiska. Since it is a significant groundwater reserves at (geological hidrological analyzes from this area can be exploited around 600 l/s of the water, protection of water resources is a priority activity. The average amount of water that can exploit the springs Zeravica is 335 l/s. The aim is to indicate the need for constant medical-sanitary control of the water supply springs Zeravica in terms of protection and the quality of the water that they drink inhabitants of the Municipality of Gradiska the sources Zeravica.

Key words: health and sanitary control, water quality

## **ANALIZA MIKROBIOLOŠKE I HEMIJSKE KVALITETE SOKOVA PROIZVOĐAČA HEPOK D.D. U MALOPRODAJI GRADA MOSTARA**

**Stručni rad**

Hanadija Omanović<sup>1</sup>, Alma Mičijević<sup>1</sup>, Enisa Herić<sup>2</sup>, Eniz Čolaković<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agromediterranski fakultet, Univerzitet "Džemal Bijedić", USRC Mithad Hujdur "Hujka", Mostar,  
[hanadija.omanovic@unmo.ba](mailto:hanadija.omanovic@unmo.ba)

<sup>2</sup>Nastavnički fakultet, Univerzitet "Džemal Bijedić", USRC Mithad Hujdur "Hujka", Mostar

<sup>3</sup>JU Zavod za javno zdravstvo HNK, M. Tita 53, Mostar

Sokovi predstavljaju jedan od najznačajnijih gotovih proizvoda prehrambene industrije na tržištu, te zauzimaju značajno mjesto u svakodnevnoj ishrani kako odraslih tako i djece. Iako je zadatak svakog proizvođača da sam izvrši analizu kvalitete gotovog proizvoda, kontrola tržišta neovisnih analiza je značajna, jer dobiveni rezultati potvrđuju kako kvalitet, tako i uslove čuvanja ovih proizvoda na maloprodajnim mjestima.

Cilj istraživanja je dobiti sliku o mikrobiološkom i hemijskom kvalitetu tri uzorka soka plasirana na tržište grada Mostara iz proizvodne palete Sole Mio, proizvođača "Hepok d.d. Mostar". Uzorkovanje je vršeno nasumičnim odabirom i to „Multivitamin“, „Limun i grejp“ i „Ledeni čaj Breskva“.

Ovi sokovi zauzimaju značajno mjesto u konzumiranju ove vrste proizvoda, te su od velikog značaja rezultati na zdravstveno-higijensku i hemijsku ispravnost istih na tržištu. Mikrobiološki rezultati su dokazali da sva tri ispitivana uzorka sokova zadovoljavaju propisane standarde Sl. List RBiH 2/92, te u pogledu kvalitete opravdavaju svoje prisustvo na tržištu.

Sa aspekta hemijske analize obuhvaćeni su sadržaj suhe materije, ukupnih šećera, sadržaj kiselina, pH vrijednost i prisustvo vještačkih boja. Prema Prvialniku Sl. List RBiH 83/08 i literaturnim izvodima dobiveni rezultati ukazuju da sva tri ispitivana uzorka sokova zadovoljavaju kvalitetu gotovog prehrambenog proizvoda, te kao takvi mogu da se nađu na slobodnom tržištu u prodaji.

Ključne riječi: sok, mikrobiološka analiza, hemijska analiza, tržište

### **UVOD**

Voće i proizvodi od voća su u svakodnevnoj upotrebi stanovništva tokom cijele godine. Naročito je izraženo svakodnevno konzumiranje voćnih sokova. Proizvodnja sokova je industrija koja uzima sve više maha, tako da se skoro svakodnevno na tržištu pojavljuju novi proizvođači sa različitim asortimanima novih sokova. Ovo istraživanje, svojim analizama, trebalo bi dati sliku o stanju kvaliteta odabranih sokova proizvedenih u "Hepok d.d. Mostar" koji se stavljaju u promet na području Opštine Mostar. Istraživanje će obuhvatiti tri vrste sokova proizvedenih od različitih vrsta voća iz programa „Sole Mio“ i to „Multivitamin“, „Limun i grejp“ i „Ledeni čaj Breskva“. Navedene vrste sokova su odabrane zato što su se tokom prošle godine na tržište plasirale i konzumirale u najvećim količinama.

Na istraživanim uzorcima sokova izvršiti će se hemijske i mikrobiološke analize na osnovu kojih se može pouzdano utvrditi kvalitet i ispravnost proizvoda za plasman na tržište bez kratkoročne i dugoročne opasnosti po zdravlje za krajnjeg konzumenta. Hemijske analize obuhvatiti će analizu sadržaja: suhe materije, ukupnih šećera, ukupnu kiselost, pH vrijednost i prisustvo vještačkih boja zastupljenih u uzorcima, dok će mikrobiološke analize dati podatke o tome da li u uzorcima soka ima bakterija koje bi narušavale zdravstvenu ispravnost proizvoda.

## MATERIJAL I METODE RADA

Proizvodi sokova na kojima su rađene analize kupljeni su u tržišnim centrima kao i u trgovini na malo, metodom slučajnog odabira, na području grada Mostara, pri čemu su ciljano odabrana tri uzoraka istog proizvođača.



Uzorak br.1  
„Multivitamin“



Uzorak br.2  
„Limun i grejp“



Uzorak br.3  
„Ledeni čaj Breskva“

Hemijske i mikrobiološke analize odabranih uzoraka sokova radi ispitivanja zdravstvene ispravnosti vršile su se po metodama koje su propisane Pravilnikom u skladu sa važećom Zakonskom regulativom, a rađene su u Zavodu za javno Zdravstvo u Mostaru i Federalnom Zavodu za Poljoprivredu u Sarajevu.

Hemijska analiza sokova obuhvatila je određivanje sljedećih parametara: suhe materije, pH vrijednosti, ukupne kiselosti, ukupnih šećera i prisustvo vještačkih boja, dok je mikrobiološkom analizom obuhvaćeno određivanje: salmonella vrsta, koagulaza pozitivnih stafilocoka, sulfitoredukujućih klostridija, proteus vrsta, escherichia coli, kvasaca i plijesni.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Istraživanje je vršeno na sokovima proizvedenim u fabrici sokova „Hepok“ d.d. Mostar iz programa „Sole mio“ izrađenih od različitih vrsta voća: multivitamin, limun i grejp i ledeni čaj breskva, a rezultati hemijske analize na definisane parametre prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1.- Podaci o hemijskoj analizi

Parametar	Uzorak			Referentne/prosječne vrijednosti
	Multivitamin	Limun i grejp	Ledeni čaj Breskva	
<b>suhe materije %</b>	10,38	10,42	10,48	<12% (Niketić-Aleksić,1989)
<b>ukupnih šećera %</b>	9,65	8,80	8,60	7-12% (Sen i sar., 2006)
<b>ukupne kiselosti %</b>	0,30	0,45	0,33	0,4 do 0,5% (Niketić-Aleksić,1989)
<b>pH vrijednost</b>	3,87	3,63	4,17	2,72 – 4,49 (Josipović, 2006) 2,75-2,82 (Bošnjir i sar., 2007) 2,80-5,20 (Cavalcanti i sar., 2008)
<b>Prisustvo vještačkih boja</b>	Nisu prisutne	Nisu prisutne	Nisu prisutne	Dozvoljena upotreba boja sa Liste odobrenih prehrambenih aditiva i u skladu sa Pravilnikom*

\*Pravilnik o uslovima upotrebe prehrambenih aditiva u hrani namijenjenoj za ishranu ljudi («Sl.l. RBiH» br. 83/08)

Količina suhe tvari izražena u procentima je nešto niža od referentnih (prosječnih) vrijedosti datih po autoru Nikelić-Aleksić iz 1989-te godine. Među pojedinim sokovima postoje razlike koje se kreću i do 1%, tako da najniže vrijedosti suhe tvari pokazuje uzorak multivitamina (10,38%) a najvišu vrijednost nalaizmo kod ledenog čaja breskva (10,48%).

Rezultati sadržaja % ukupnih šećera je različit u zavisnosti od uzorka, ali se svi nalaze u dozvoljenim vrijedostima tj. u optimalnim granicama od 7 do 12 % po referentnim vrijednostima Sen. i saradnici iz 2006-te godine. Najniže vrijednosti % ukupnih šećera nađeni su u uzorku ledenog čaja (8,60) a najveće u uzorku multivitamina (9,65%).

Ukupna kiselost je u uzorcima multivitamin (0,30%) i ledeni čaj (0,33%) niža od literaturnih datih od autora Niketić-Aleksić iz 1989-te godine gdje je za % ukupne kiselosti referenta vrijednost 0,4 do 0,5%, dok je sok limun i grejp u skladu sa referentnim vrijednostima.

Referentne vrijednosti za pH-vrijednost po različitim autorima kreću se u različitim granicama, ali im je zajedničko da svi sokovi trebaju imati kiselu pH-vrijednost. Svi istraživani sokovi imaju kiselu pH- vrijednost koja se kreće od 3,63 kod soka limun i grejp do 4,17 koju pokazuje ledeni čaj breskva.

Ni u jednom od istraživanih sokova nisu nađene vještačke boje, što može biti pokazatelj da se radi o prirodnim sokovima i što ih svakako može uvrstiti među kvalitetne sokove.

Kod sokova se po pravilu određuje indeks slasti. Ta vrijednost se ne određuje eksperimentalno nego se izračuna tako što se % ukupnih šećera podijeli sa % ukupnih kiselina. Indeks slasti istraživanih sokova dat je u tabeli 2.

Tabela 2. - Indeks slasti

Uzorci	Indeks slasti	Referentna vrijednost
Multivitamin	32,16	30 do 40 (Niketić-Aleksić, 1989)
Limun i grejp	19,55	
Ledeni čaj Breskva	26,06	

Dobijene vrijednosti indeksa slasti su dosta različite kod istraživanih sokova, tako da najnižu vrijedost pokazuje uzorak soka limun i grejp svega 19,55, (što je u skladu sa voćem od koga je sok pripreman), a najveći indeks slasti ima sok multivitamin 32,16. Sve dobivene vrijednosti su ispod ili na samoj granici referentnih vrijednosti koje po autoru Niketić-Aleksić iznose od 30,00 do 40,00.

Posebno značajan dio ovog istraživanja bio je određivanje mikrobioloških analiza, jer se radi o prehrambenom artiklu koji je izuzetno mnogo zastupljen u svakodnevnoj ishrani kod odraslih, a posebice djece.

Istraživane su bakterije koje se najčešće susreću u hrani: salmonella, stafilokoke, sulfitoredujuće klostridije, proteus vrste, escherichia coli, kvasci i plijesni. Rezultati mikrobiološke analize predstavljeni su u tabeli 3.

Tabela 3. - Rezultati mikrobiološke analize

Parametar	Uzorak			Prema Pravilniku *
	Multivitamin	Limun i grejp	Ledeni čaj breskva	
<b>Salmonella vrste (u 25 g/mL uzorka)</b>	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
<b>Koagulaza pozitivne</b>	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.

<b>stafilokoke (u 1g/mL uzorka)</b>				
<b>Sulfitoredukujuće klostridije (u 1g/mL uzorka)</b>	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
<b>Proteus vrste (u 1g/mL uzorka)</b>	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
<b>Escherichia coli (u 1g/mL uzorka)</b>	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
<b>Kvasci i plijesni (u 1g/mL uzorka)</b>	Neg.	Neg.	Neg.	Neg.
<b>Ukupan broj bakterija kontaminiranih (u 1 g)</b>	0	0	0	Do 100
<b>Izolovane vrste bakterija</b>	0	0	0	

\* Pravilnik o uslovima u pogledu mikrobiološke ispravnosti kojima moraju udovoljavati živežne namirnice u prometu («Sl.l. RBiH» br. 2/92, 13 i 14 /94)

Rezultati mikrobioloških analiza pokazali su da nije prisutna ni jedna vrsta istraživanih mikroorganizama, što svakako istraživane sokove dovodi u red prehrambenih artikala kratkoročno i dugoročno bezopasnih po organizam konzumenta.

## ZAKLJUČAK

Dobiveni rezultati hemijskih i mikrobioloških analiza sve tri vrste istraživanih sokova pokazali su nekoliko značajnih činjenica:

- Po % sadržaja suhe materije i % sadržaja ukupnih šećera svi istraživani sokovi zadovoljavaju referentne vrijednosti i nalaze se ispod granične vrijednosti od 12%.
- Prema % ukupne kiselosti sok limun i grejp ima vrijednost od 0,45 i nalaze se u granicama referentnih vrijednosti koje iznose od 0,4 do 0,5. Sokovi: multivitamin (0,30) i ledeni čaj (0,33) imaju % ukupne kiselosti manji od referentnih vrijednosti. Visok procenat kiselosti soka limun i grejp je svakako očekivan obzirom na voće od kog se priprema.
- Pokazatelji pH-vrijednosti su kod svih istraživanih sokova u granicama referentnih vrijednosti, tj nalaze se u kiselim vrijednostima. Najnižu pH-vrijednost svega 3,63 ima sok limun i grejp.
- Izuzetno je značajno da ni u jednom istraživanom soku nije nađeno prisustvo vještačkih boja što daje moguće indikacije da su pripremljeni isključivo od prirodnih sirovina.
- Mikrobiološke analize na prisustvo najčešćih mikroorganizama u hrani pokazuju da ni u jednom uzorku nisu nađene bakterije ni u tragovima, što je ohrabrujuća činjenica obzirom na laku kvarljivost prehrambenog proizvoda i veliku zastupljenost u svakodnevnoj ishrani odraslih a posebice djece.



## LITERATURA

1. Bajrović Husein (2000). i saradnici "Praktično voćarstvo" Tuzla.
2. Bajramović Đulsa (2009). "Hemija prirodnih spojeva" Mostar.
3. Omanović Hanadija (2004). "Tehnologija prerade voća" Mostar.
4. Bošnjir, J., Puntarić, D. Galić, A., Škes, I., Dijanić, T., Klarić, M., Grgić, M., Ćurković, M., Šmit, Z. (2007). Migracija ftalata iz plastičnih boca u negazirana pića i mineralnu vodu. Food Technology and Biotechnology, Vol.45 No.1
5. Filipović, I., Sabioncello, P.(1988). Laboratorijski priručnik, Tehnička knjiga, Zagreb.
6. Gavarić, D. Đ. (1995). Principi membranske filtracije sa primenom u tehnologiji mleka. Novi Sad: Tehnološki fakultet.
7. Niketić-Aleksić, G. (1982). Tehnologija voća i povrća. Beograd: Poljoprivredni fakultet.
8. Niketić-Aleksić, G. (1988). Tehnologija voća i povrća. Beograd: Poljoprivredni fakultet.
9. Niketić-Aleksić, G. (1989). "Tehnologija bezalkoholnih pića" Naučna knjiga.
10. Pravilnik o voćnim sokovima, voćnim nektarima i sličnim proizvodima. "Službeni glasnik BiH", broj 87/08.
11. Pravilnik o uslovima u pogledu mikrobiološke ispravnosti kojima moraju udovoljavati živežne namirnice u prometu. „Sl.l. R BiH“ br. 2/92, 13 i 14 /94.
12. Pravilnik o uslovima upotrebe prehrambenih aditiva u hrani namijenjenoj za ishranu ljudi. „Sl.l. R BiH“ br. 83/08.
13. Pravilnik o metodama vršenja mikrobioloških analiza i superanaliza životnih namirnica. "Sl. list SFRJ", br. 25/80

## ANALYSIS OF MICROBIOLOGICAL AND CHEMICAL QUALITY OF JUICES PRODUCED BY HEPOK D.D. IN RETAIL WITHIN THE CITY OF MOSTAR

Hanadija Omanović<sup>1</sup>, Alma Mičijević<sup>1</sup>, Enisa Herić<sup>2</sup>, Eniz Čolaković<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Agro Mediterranean faculty, Univerzity "Džemal Bijedić", USRC Mithad Hujdur "Hujka", Mostar,  
[hanadija.omanovic@unmo.ba](mailto:hanadija.omanovic@unmo.ba)

<sup>2</sup>Faculty of Education, University "Džemal Bijedić", USRC Mithad Hujdur "Hujka", Mostar

<sup>3</sup>Institute of Pulic Health HNK, M. Tita 53, Mostar

Juices represent one of the most important final products of food industry and they take a significant place in daily nutrition of adults and children. Although the task of every producer is to perform an analysis of the final product quality, the independent market assessment is significant because the results confirm the quality as well as storage conditions of these products in retail outlets.

The aim of this study was to conduct microbiological and chemical analysis and determine quality of three samles of juices marketed in the city of Mostar from the production line Sole Mio which is manufactured by "Hepok d.d. Mostar". Sampling was conducted randomly and the products tested were: „Multivitamin“, „Lemon and grapefruit“ and „Ice Tea“ peach juices.

These juices take an important place in consumption hence the health- hygiene and chemical safety of the products offered on the market is very significant. Microbiological analysis was conducted to determine the presence of microorganisms which can jeopardize human health, sustainability and suitability of products for consumption. Juices that are placed on domestic market must be microbiologically safe and satisfy requirements prescribed in Regulations on conditions for microbiological safety of consumable goods according to Sl. List RBiH 02/92, 13 i 14/94. Samples were analyzed for the presence of *Salmonella*, coagulase, positive staphylococci, sulfite reducing clostridia, *Proteus* species, *Escherichia coli*, yeast and mold. Microbiological results showed that all three sampled juices meet prescribed standards Sl. List RBiH 2/92, 13 i 14/94, and in terms of quality justify its presence in the market.

Chemical analyses covered dry matter content, total sugars, acidity, pH values and the presence of artificial colors. Determination of dry matter content was done by gravimetric method, pH values by electrochemical method, the total acidity was determined titrimetrically, the total sugars content was also determined by titration and artificial colors by volumetric methods. Contents of dry matter as well as total sugar content found were within reference values (below allowed limit 1 %), while the percenage of total acidity in the juice Lemon and grapefruit within the reference range while Ice tea and Multivitamin are under lower percentage of total acidity in comparison to reference values. All juices had pH value in the range of normal values. It is extremely important to emphasize that none of the investigated juices artificial colors were present. According to the regulations Sl. List RBiH 83/08 and published literature obtained results indicate that all three samples juices meet quality of final food products and as such can be found on the open market for sale.

Key words: juice, microbiological analysis, chemical analysis, market

## **TEXTILE ENGINEERING**

## ANALIZA STRUKTURNIH KARAKTERISTIKA DESNO-LEVIH GLATKIH PLETENINA

**Naučni rad**

Nenad Ćirković<sup>1\*</sup>, Dušan Trajković<sup>1</sup>, Jovan Stepanović<sup>1</sup>, Milan Mizdraković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet Leskovac, Univerzitet u Nišu, e-mail: nenadcira@gmail.com

<sup>2</sup>Studentska zadruga Akademac Leskovac

Pletenine su ravni tekstilni proizvodi nastali međusobnim povezivanjem velikog broja petlji. Raspored i veličina petlji omogućava dobijanje velikog broja različitih struktura i prepletaja. Odlikuju se odsustvom konstantnosti oblika prilikom upotrebe tj. prilikom naprezanja izdužuju se u svim pravcima. Projekat pletenine mora da sadrži sve parametre neophodne za realizovanje njene proizvodnje u industrijskim uslovima. Projektovanje zahteva prethodno poznavanje svih činioca vezanih za strukturu, konstrukciju, kao i proces formiranja pletenina. To podrazumeva sve osobine vlakana, pređe, kao i njihovo ponašanje u procesu prerade. Za analizu strukturnih karakteristika uzete su pamučne, vunene i pletenine iz mešavine viskoznih i pamučnih vlakana u desno-levom glatkom prepletaju. Tom prilikom pokazane su zavisnosti dobijenih strukturnih karakteristika od projektovanih (prema poznatim jednačinama) sa mogućnošću uvođenja korektivnih koeficijenata (npr. za horizontalnu gustinu, vertikalnu gustinu, dužinu petlje, površinsku masu i dr.). Stoga je uvođenje ovih koeficijenata neophodno jer u realnim uslovima proizvodnje pletenina i njihove eksploatacije gotovo uvek dolazi do razlike između dobijenih i projektovanih vrednosti.

Ključne reči: struktura pletenine, analiza, projektovanje.

### UVOD

Desno-leva glatka pletenina ili prepletaj je kulirna pletenina koji se sastoji iz petlji jednakih po obliku i veličini. Na licu su vidljive stranice petlji koje prekrivaju tzv. platinske i iglene lukove. Na naličju, platinski i igleni lukovi prekrivaju stranice petlji. Usled ovakvog načina preplitanja, pletenina dobija lepu i glatku površinu. Koristi se za izradu rublja, proizvoda za gornje odevne predmete, čarapa, a takođe i medicinskih i drugih proizvoda specijalne namene.

Najvažnije strukturne karakteristike su horizontalna i vertikalna gustina, korak petlje i visina reda petlji, dužina petlje i površinska masa. Od ovih karakteristika zavise i sva ostala svojstva pletenine pa i odevnih predmeta.

Gustina pletenine označava broj petlji na jediničnoj širini, dužini i površini. Ovaj parametar u velikoj meri utiče na sve ostale karakteristike izrađene pletenine. Petlje se nalaze poredane u redovima (u horizontalnoj liniji) i nizovima (u vertikalnoj liniji). Razlikuju se horizontalna i vertikalna gustina koje predstavljaju broj nizova i redova petlji na 50 mm širine odnosno dužine pletenine, dok ukupna gustina proizvod ove dve. Merna jedinica može biti 1 cm, 2 cm, 5 cm, 10 cm, 1 e", odnosno kvadrat tih jedinica. Izračunavaju se prema jednačinama:

$$G_h = \frac{50}{A}, \quad (1)$$

$$G_v = \frac{50}{B}, \quad (2)$$

$$G_u = G_h \cdot G_v,$$

gde su:

$G_h$  - horizontalna gustina (petlji na 5 cm),

$A$  - korak ili širina petlje (mm) je rastojanje od sredine jedne petlje do sredine susedne petlje po širini pletenine:

$$A = 4 \cdot d, \quad (3)$$

$d$  - prečnik pređe,  $d = c \cdot \sqrt{T_t}$  (mm),

$c$  - koeficijent koji zavisi od vrste pređe (za pređu od pamučnih vlakana 0,0395, viskoznih vlakana 0,0389, vunениh vlakana 0.0411),

$T_t$  - podužna masa pređe (tex),

$G_v$  - vertikalna gustina (petlji na 5 cm),

$B$  - visina reda petlji ili visina petlje (mm) je rastojanje od luka jedne petlje do luka susedne petlje po visi odnosno po dužini pletenine:

$$B = C \cdot A, \quad (4)$$

$C$  - koeficijent gustine,  $C = \frac{B}{A}$ , koji za desno-levu glatku pleteninu uobičajeno iznosi 0,865 (ovaj koeficijent je u praksi promenljiv jer zavisi od tehnoloških uslova prouzvodnje a pre svega od zategnutosti pređe),

$G_u$  - ukupna gustina (petlji na 25 cm<sup>2</sup>).

Pletenine mogu imati istu vertikalnu i horizontalnu gustinu a da se međusobno razlikuju. Naime, gustina petlji u velikoj meri zavisi od sirovinskog sastava i osobine pređe. Tako pletenine izrađene od pređe iz štapelnih vlakana izgledaju gušće od pletenina izrađenih od filamentne pređe jer krajevi vlakana ispunjavaju međuprostore u petljama i zbog toga pletenina izgleda gušće. Isto tako kada se upotrebe različite podužne mase pređa dobiće se i različite zapunjenosti pletenina. Pletenine izrađene od manje podužne mase pređe imaće veće međuprostore u petljama i veću rastegljivost dok će pletenine izrađene od pređe veće podužne mase imati zapunjenije petlje i manju rastegljivost.

Takođe jedan od najvažnijih parametara u procesu pletenja predstavlja dužina upotrebljene pređe za izradu petlje. Dužina petlje uslovljava dimenzije pletenina, strukturu i njene fizičko-mehaničke karakteristike. Danas je najprihvaćenije stanovište da se analiza pletenina vrši preko dužine petlje. Dužina zavisi od širine i visine petlje, od debljine upotrebljene pređe, zategnutosti i tvrdoće namotane pređe na kalem, veličine sile zatezanja pređe na ulazu u zonu pletenja, veličine sile trenja između pređe i radnih elemenata mašine, brzine pletenja, brzine odvođenja tj. zategnutosti pletenine i sl. Najčešće korišćena jednačina za izračunavanje odnosno projektovanje dužine petlje kod desno-leve glatke pletenine je:

$$l = 1,57 \cdot A + 2 \cdot B + \pi \cdot d, \quad (5)$$

gde je:

$l$  - dužina petlje tj. pređe za jednu petlju (mm).

Još jedan parametar koji se vrlo često koristi u praksi je površinska masa pletenine koja predstavlja masu pletenine površine  $1 \text{ m}^2$ . Izračunava se prema jednačini:

$$Q = 4 \cdot 10^{-4} \cdot G_h \cdot G_v \cdot l \cdot T_i, \quad (6)$$

gde je:

$Q$  - površinska masa pletenine ( $\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ ).

Iz jednačine se vidi da površinska masa neposredno zavisi od gustina po horizontali i vertikali, dužine petlje i podužne mase pređe a posredno od ostalih tehničkih i tehnoloških parametara proizvodnje (finoće mašine, brzine mašine, zategnutosti pređe).

## EKSPERIMENTALNI DEO

Za izračunavanje pomenutih strukturnih karakteristika pletenine postoji još i geometrijski model petlje kao i drugih načina za njihovo projektovanje, pre svega dužine petlje. Značaj rešavanja ovog problema proizilazi iz činjenice da dužina pređe potrebna za izradu jedne petlje značajno utiče na mnoge karakteristike izrađene pletenine. Stoga ova dužina mora biti precizno određena jer bi u suprotnom dolazilo do narušavanja strukture pletenine. Naime, ta struktura bi se razlikovala od one koja je predhodno projektovana. Za konkretnu pleteninu vrednosti koeficijenta su tačno određene. Međutim, ako geometrijski oblik petlje odstupa od uobičajenog (u većini slučajeva u industrijskim uslovima), onda se to u jednačinama mora uzeti u obzir i korigovati posebnim članovima jednačine. Upravo je to suština ovog istraživanja.

## MATERIJAL I METODE

Za materijal u eksperimentalnom delu uzete su pletenine namenjene za izradu gornjih odevnih predmeta i donjeg veša dobijenih u industrijskim uslovima. Pletenine su ispletene od pređa različitih podužnih masa (od 17 tex do 100 tex), sirovinskih sastava (pamučne, iz mešavine viskoza - pamuk i vunene) i različitih strukturnih rešenja prema standardu SRPS F. C0. 011.

Mašine koje su korišćene za izradu pletenina su jednocilindrične od firme Terrot oznaka SCC 548 i SCC 572, finoća NoE od 16 do 32, prečnika cilindra 30 e", 34 e" i 38 e", sa brojem sistema 48, 54, 60, 72, 84 i 90.

Uzimanje uzoraka za ispitivanje je izvedeno u skladu sa SRPS EN 12751, dok ispitivanje strukturnih karakteristika pletenina u skladu sa standardima SRPS EN 12127, SRPS EN 14970, SRPS EN 14971, SRPS F. S2. 013, ISO 139.

## REZULTATI

U tabeli 1 date su projektovane vrednosti strukturnih karakteristika pletenina prema stvarnoj podužnoj masi pređa koje su korišćene za njihovu izradu i jednačinama (1 do 6). Prikazane su vrednosti podužnih masa pređa, koraka petlji, visina reda petlji, horizontalnih i vertikalnih gustina, dužina petlji i površinskih masa.

Tabela 1. Projektovane vrednosti strukturnih karakteristika pletenina  
 Table 1. Projected values of structural characteristics of knitwear

Pletenina	$T_{luk}$ (tex)	$A$ (mm)	$B$ (mm)	$G_h$ (pet/5cm)	$G_v$ (pet/5cm)	$l$ (mm)	$Q$ (g·m <sup>-2</sup> )
1.	38,93	0,986	0,853	50,72	58,64	4,027	186,49
2.	40,98	1,011	0,875	49,43	57,15	4,132	191,35
3.	41,82	1,022	0,884	48,94	56,57	4,174	193,29
4.	51,11	1,130	0,977	44,26	51,17	4,614	213,69
5.	59,56	1,219	1,055	41,01	47,41	4,981	230,66
6.	72,55	1,346	1,164	37,15	42,95	5,497	254,59
7.	78,47	1,400	1,211	35,72	41,30	5,718	264,80
8.	98,95	1,572	1,359	31,81	36,78	6,420	297,32
9.	101,88	1,595	1,379	31,35	36,25	6,515	301,68
10.	17,02	0,643	0,557	77,71	89,83	2,628	124,93
11.	17,86	0,659	0,570	75,87	87,71	2,692	127,96
12.	18,75	0,675	0,584	74,04	85,59	2,759	131,12
13.	20,83	0,712	0,616	70,24	81,20	2,908	138,21
14.	28,34	0,830	0,718	60,22	69,62	3,392	161,20
15.	42,79	1,075	0,930	46,49	53,75	4,393	187,91
16.	43,38	1,083	0,937	46,18	53,38	4,423	189,20
17.	46,09	1,116	0,965	44,80	51,79	4,559	195,03
18.	60,36	1,277	1,105	39,15	45,26	5,217	223,17
19.	65,24	1,328	1,149	37,65	43,53	5,424	232,02
20.	69,68	1,372	1,187	36,44	42,12	5,606	239,78

$T_{luk}$  - podužna masa prede (ukupna),  $A$  - korak petlje,  $B$  - visina reda petlji,  $G_h$  - horizontalna gustina,  $G_v$  - vertikalna gustina,  $l$  - dužina petlje,  $Q$  - površinska masa pletenine, 1÷9 - pamučne pletenine (6÷8 pletenine od končane prede), 10÷14 - pletenine iz mešavine viskoznih i pamučnih vlakana (85/15 %), 15÷20 - vunene pletenine.

Pre svake upotrebe materijala u procesu proizvodnje potrebno je proveriti njihove karakteristike kako bi se utvrdilo da li odgovaraju njihovoj nameni i izbegnu eventualni nedostaci. Tako su u tabeli 2 prikazani rezultati ispitivanja strukturnih pokazatelja na osnovu dekompozicije i analize uzoraka prema odgovarajućim metodama u saglasnosti sa opisanim pomenutim standardima.

 Tabela 2. Stvarne vrednosti strukturnih karakteristika pletenina  
 Table 2. The actual value of the structural characteristics of knitwear

Pletenina	$T_{luk}$ (tex)	$A$ (mm)	$B$ (mm)	$G_h$ (pet/5cm)	$G_v$ (pet/5cm)	$l$ (mm)	$Q$ (g·m <sup>-2</sup> )
1.	38,93	1,111	0,926	45,0	54,0	4,21	159,30
2.	40,98	1,163	0,893	43,0	56,0	4,83	190,67
3.	41,82	1,176	0,971	42,5	51,5	4,92	180,13
4.	51,11	1,351	1,163	37,0	43,0	5,85	190,28
5.	59,56	1,538	1,316	32,5	38,0	6,67	196,23
6.	72,55	1,429	1,111	35,0	45,0	6,16	281,55
7.	78,47	1,754	1,389	28,5	36,0	7,69	247,70
8.	98,95	1,429	1,000	35,0	50,0	7,07	489,69
9.	101,88	1,754	1,250	28,5	40,0	7,89	366,53
10.	17,02	0,606	0,476	82,5	105,0	2,30	135,65
11.	17,86	0,625	0,513	80,0	97,5	2,55	142,07
12.	18,75	0,625	0,455	80,0	110,0	2,45	161,70
13.	20,83	0,625	0,476	80,0	105,0	2,35	164,50
14.	28,34	0,725	0,526	69,0	95,0	2,81	208,81
15.	42,79	1,333	1,053	37,5	47,5	5,15	157,02
16.	43,38	1,250	1,111	40,0	45,0	5,41	168,98
17.	46,09	1,087	0,909	46,0	55,0	4,73	220,64
18.	60,36	1,176	0,909	42,5	55,0	4,83	272,58
19.	65,24	1,515	1,053	33,0	47,5	6,10	249,52
20.	69,68	1,563	1,220	32,0	41,0	6,80	248,65

$T_{luk}$  - podužna masa prede (ukupna),  $A$  - korak petlje,  $B$  - visina reda petlji,  $G_h$  - horizontalna gustina,  $G_v$  - vertikalna gustina,  $l$  - dužina petlje,  $Q$  - površinska masa pletenine, 1÷9 - pamučne pletenine (6÷8 pletenine od končane prede), 10÷14 -

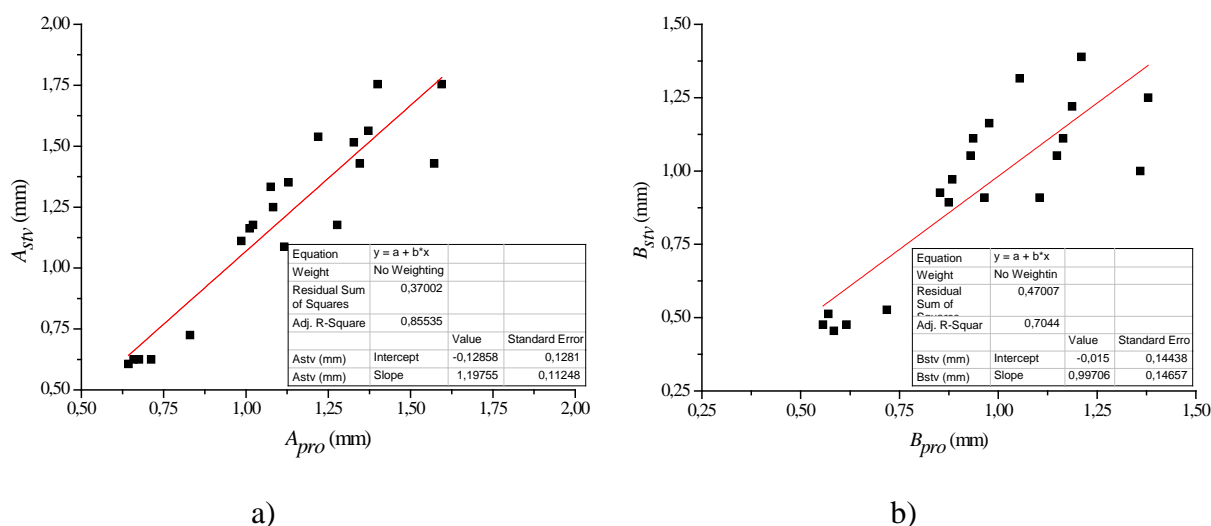
pletene iz mešavine viskoznih i pamučnih vlakana (85/15 %), 15÷20 - vunene pletene.

Iz tabela se može videti da su projektovane i dobijene vrednosti strukturnih karakteristika pletenina različite. Ove razlike nastaju usled različitog podešavanja mašina na kojima se proizvode. Promena samo jednog parametra u podešavanju uslovljava promenu parametara strukture a time i ostalih karakteristika pletenina.

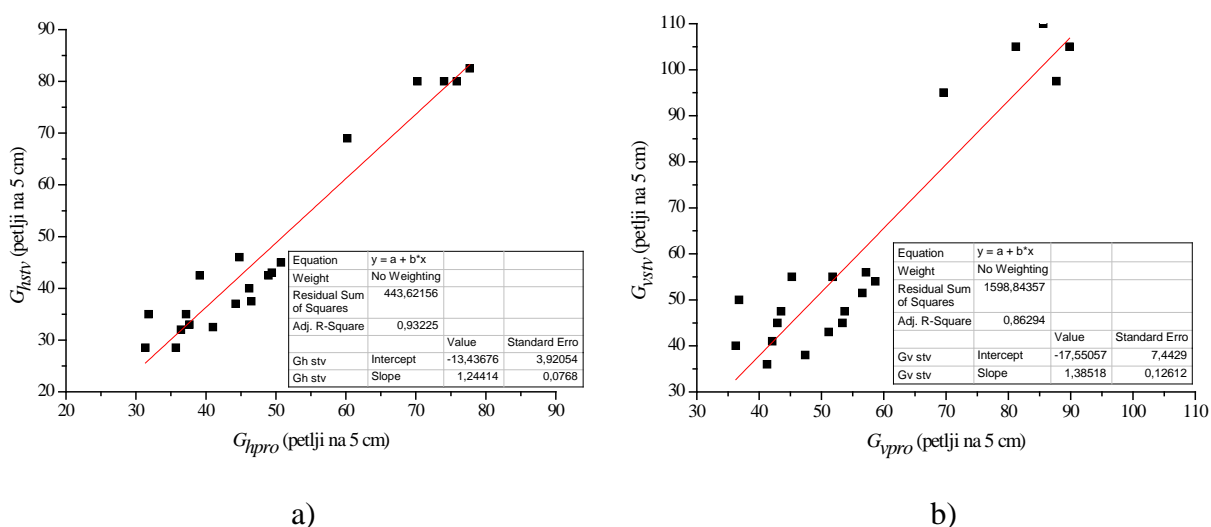
### Predviđanje strukturnih karakteristika pletenina

Strukturne karakteristike su jedan od osnovnih pokazatelja kvaliteta pletenina od kojih neminovno zavise mehaničke i ostale karakteristike. Zato je u zavisnosti od buduće namene odevnih predmeta veoma je važno predvideti upravo te strukturne parametre kao i ponašanje materijala u toku upotrebe.

Prema dobijenim rezultatima u tabelama 1 i 2, na slikama 1 do 3 su prikazane zavisnosti između stvarnih i projektovanih vrednosti pojedinih strukturnih karakteristika pletenina koje su korišćene u ovom istraživanju.



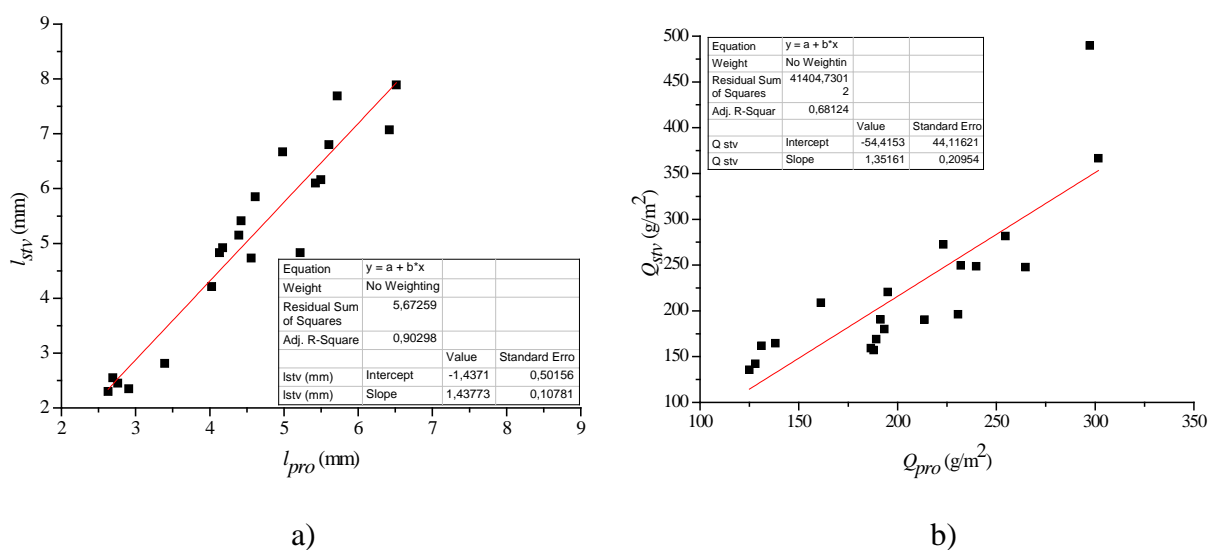
Slika 1. Zavisnost stvarnih vrednosti koraka petlje (a) i visine reda petlji (b) od projektovanih  
Figure 1. The dependence of the actual value of the loop of steps (a) and row height loop (b) of the projected



Slika 2. Zavisnost stvarnih vrednosti horizontalne (a) i vertikalne gustine (b) od projektovanih  
Figure 2. Dependence of the actual value of the horizontal (a) and vertical density and (b) of the



projected



Slika 3. Zavisnost stvarnih vrednosti dužine petlje (a) i površinske mase (b) od projektovanih  
Figure 3. The dependence of the actual value of the loop length (a) and surface mass (b) of the projected

Korišćenjem jednačina za projektovanje parametara strukture pletenina i uvođenjem odgovarajućih koeficijenata korekcije  $k$ , mogu se primeniti jednačine (7 do 12) za predviđanje koraka petlji, visine reda petlji, horizontalne i vertikalne gustine, dužine petlje i površinske mase kod desno - levih glatkih pletenina:

- kod koraka petlji

$$A = k_A \cdot A_{pro} = k_A \cdot 4 \cdot d_r, \quad (7)$$

- kod visine reda petlji

$$B = k_B \cdot B_{pro} = k_B \cdot C \cdot 4 \cdot d_r, \quad (8)$$

- kod horizontalne gustine

$$G_h = k_{Gh} \cdot G_{hpro} = k_{Gh} \cdot \frac{50}{A} = k_{Gh} \cdot \frac{50}{4 \cdot d_r}, \quad (9)$$

- kod vertikalne gustine

$$G_v = k_{Gv} \cdot G_{vpro} = k_{Gv} \cdot \frac{50}{B} = k_{Gv} \cdot \frac{50}{C \cdot 4 \cdot d_r}, \quad (10)$$

- kod dužine petlje

$$l = k_l \cdot l_{pro} = k_l \cdot (1,57 \cdot A_{pro} + 2 \cdot B_{pro} + \pi \cdot d_r), \quad (11)$$

- kod površinske mase

$$Q = k_Q \cdot 4 \cdot 10^{-4} \cdot G_{hpro} \cdot G_{vpro} \cdot l_{pro} \cdot Q_{pro}, \quad (12)$$

gde su:

$k_A$ ,  $k_B$ ,  $k_{Gh}$ ,  $k_{Gv}$ ,  $k_l$  i  $k_Q$  - koeficijenti korekcije koji se izračunavaju kao odnos stvarnih i projektovanih vrednosti:

$$k_A = \frac{A_{stv}}{A_{pro}}, \quad k_B = \frac{B_{stv}}{B_{pro}}, \quad k_{Gh} = \frac{G_{hstv}}{G_{hpro}}, \quad k_{Gv} = \frac{G_{vstv}}{G_{vpro}}, \quad k_l = \frac{l_{stv}}{l_{pro}}, \quad k_Q = \frac{Q_{stv}}{Q_{pro}}.$$

Srednje vrednosti ovih koeficijenata korekcije za sve uzorke date su u tabeli 3.

Tabela 3. Srednje vrednosti koeficijenata korekcije koje služe za korekciju prognoziranja strukturnih karakteristika desno - levih pletenina

Table 3. Mean values of correction coefficients that are used for correction of the structural characteristics of the forecasting right - left knitwear

Koeficijent korekcije	Srednja vrednost koeficijenta	Standardna devijacija, SD (-)	Koeficijent varijacije, CV (%)
$k_A$	1,1345	0,1073	9,4574
$k_B$	1,0429	0,1584	15,1919
$k_{Gh}$	0,8892	0,0929	10,4461
$k_{Gv}$	0,9817	0,1715	17,4671
$k_l$	1,1975	0,1039	8,6779
$k_Q$	1,0474	0,2550	24,3439
$k_A$	0,9133	0,0356	3,9035
$k_B$	0,8079	0,0678	8,3922
$k_{Gh}$	1,0963	0,0432	3,9406
$k_{Gv}$	1,2446	0,1022	8,2136
$k_l$	0,8694	0,0544	6,2619
$k_Q$	1,1830	0,0865	7,3121
$k_A$	1,0948	0,1212	11,0695
$k_B$	1,0044	0,1374	13,6825
$k_{Gh}$	0,9233	0,1079	11,6838
$k_{Gv}$	1,0114	0,1390	13,7430
$k_l$	1,1160	0,1153	10,3332
$k_Q$	1,0323	0,1453	14,0714
$k_A$	1,0673	0,1326	12,4289
$k_B$	0,9726	0,1622	16,6754
$k_{Gh}$	0,9512	0,1212	12,7426
$k_{Gv}$	1,0564	0,1796	17,0054
$k_l$	1,0910	0,1648	15,1076
$k_Q$	1,0768	0,1962	18,2227

žutom bojom - za pamučne pletenine, plavom bojom - za pletenine iz mešavine viskoznih i pamučnih vlakana (85/15 %), zelenom bojom - za vunene pletenine, belom bojom - za sve pletenine.

Iz tabele se može videti da su koeficijenti korekcije različiti od jedinice ( $k \neq 1$ ) što govori o neophodnosti njihovog uvođenja u jednačinama za projektovanje parametara pletenina. Naravno, za svaku vrstu pletenine koeficijenti su različiti.

Kada je vrednost koeficijenata veća od jedinice ( $k > 1$ ), to znači da je stvarna (eksperimentalno dobijena) vrednost parametra veća u odnosu na projektovanu a obrnuto važi kada je  $k < 1$ . Kod

vertikalne gustine pamučne i vunene pletenine je vrednost koeficijenta korekcije približna jedinici pa prema tome stvarna vrednost odgovara projektovanoj.

## ZAKLJUČAK

Najvažniji parametri za proizvodnju kvalitetnih pletenina je izbor odgovarajućih gustina pletenina od kojih zavise dužina petlje i ostali parametri a takođe i fizičko-mehaničke karakteristike. Gustina pletenina zavisi:

- od finoće mašine za pletenje, jer debljina igle određuje osnovnu veličinu zamke, koja može da varira samo u određenim granicama,
- od debljine prede koja pri istoj finoći mašine za pletenje i istoj dubini kuliranja utiče na skupljanje pletenine na odgovarajućoj jedinici dužine,
- od dubine kuliranja koja direktno utiče na vertikalnu gustinu pletenine.

Kao što je pokazano u radu, postoji gotovo uvek razlika između projektovanih i dobijenih veličina strukturnih karakteristika pletenina. Predlog uvođenja koeficijenta korekcije u jednačinama za projektovanje pletenina je time opravdan čime se dalje razvijaju metode projektovanja.

Na kraju, određivanjem koeficijenata korekcije za ovu i za druge vrste pletenina skratice se postupak u predviđanju strukturnih karakteristika pletenina u zavisnosti od njihove buduće namene. Tako bi se našla optimalna rešenja prilagođena primenjenim materijalima kao i zahtevima proizvedenog odevnog predmeta. Na taj način bi se pojednostavila tehnička priprema proizvodnje i stvorili uslovi za isključivanje probnih serija.

## LITERATURA

1. Шалов И. И.: Проектирование трикотажного производства, Легкая индустрия, Москва, 1977.
2. Старкова Г. П., Шеромова И. А.: Методика структурного анализа трикотажных полотен, Технология текстильной промышленности, 1 (2005), 83-86.
3. Далинович А. С.: Основы теории вязания, Легкая индустрия, Москва, 1970.
4. Offermann P., Tausch-Marton H.: Grundlagen der Maschenwarentechnologie, Fachbuchverlag, Leipzig, 1978.
5. Торкунова З. А.: Испытание трикотажа, Легкая индустрия, Москва, 1975.
6. Gligorijević V. R., Tehnologija pletenja I deo, Tehnološki fakultet, Leskovac, 1996.
7. Петровић В. М.: Технологија плетења Први део, Технички факултет "Михајло Пупин", Зрењанин, 2000.
8. Флерова Л. Н., Сурикова Г. И.: Материаловедение трикотажа, Легкая индустрия, Москва, 1972.
9. Gligorijević V. Ćirković N. Stepanović J.: Projecting transfersely knitted weave, Lap Lambert, Saarbrücken, 2016.

## **ANALYSIS OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF RIGHT-LEFT SMOOTH WEFT KNITWEAR**

Nenad Ćirković<sup>1\*</sup>, Dušan Trajković<sup>1</sup>, Jovan Stepanović<sup>1</sup>, Milan Mizdraković<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology Leskovac, University of Nis

<sup>2</sup>Student cooperative Akademac Leskovac

e-mail: nenadcira@gmail.com

Knitwear are flat textile products obtained by interconnecting a large number of loops. Schedule and size of the loops obtain a large number of different structures and weaves. They are characterized by the absence of the constancy of form during use, namely, while stretching it lengthens in all directions. Project of knitwear must contain all necessary parameters for the realization of its production in industrial conditions. Design requires prior knowledge of all the factors related to the structure, construction, as well as the process of forming knitwear. This means all properties of fibers, yarns, as well as their behavior in the process of processing. For the analysis of structural characteristics were taken cotton, wool and mixed knitwear from viscose and cotton fiber to the right-left smooth interlacement. In this way the dependence of structural characteristics from the projected is obtained (according to the known equations) with the possibility of introducing corrective coefficients (e.g. for horizontal density, vertical density, loop length, surface weight, etc.). Therefore, the introduction of these coefficients is necessary because in real terms the production of knitwear and their exploitation almost always has differences between obtained and projected values.

Keywords: structure of the knitwear, analysis, design.

## INFORMACIONI SISTEMI U LANCIMA SNABDIJEVANJA TEKSTILNIH PREDUZEĆA

**Naučni rad**

Miroslav Dragić, Milos Sorak

Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Republika Srpska, BiH, miroslav.dragic@gmail.com,  
sorakmilos@yahoo.com

Današnja proizvodna tekstilna preduzeća rade pod intezivnim pritiskom tržišta. Ovaj pritisak se prvenstveno ogleda u stalnim zahtjevima za smanjenjem rokova isporuke, troškova proizvodnje i vremena usvajanja novih proizvoda. Da bi opstala, ova preduzeća nerijetko ulaze u strateške saveze sa drugim kompanijama, istovremeno participirajući u njihovim, često složenim, lancima snabdijevanja. Zahvaljujući ovim složenim interakcijama, članovi lanca snabdevanja mogu da povećaju svoj profit deljenjem informacija i zajedničkim radom, odnosno koordinacijom jednih sa drugima, kako bi se ispunili i ciljevi pojedinačnih sistema. U ovom radu, želimo da pokažemo proizvodna tekstilna preduzećada primjenom integrisanih informacionih sistema i koncepta upravljanja lancima snabdijevanja mogu ubrzati razmenu podataka sa klijentima, smanjiti troškove i generalno efikasnije uslužiti kupca.

**Ključne riječi:** Lanci snabdijevanja, integrisani informacioni sistemi, proizvodna tekstilna preduzeća

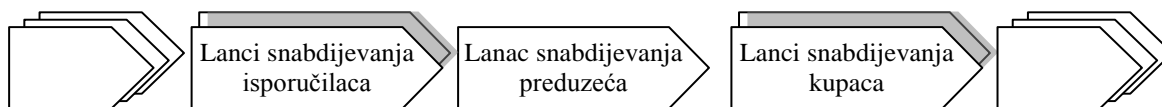
### UVOD

Da bi opstala, današnja preduzeća iz oblasti tekstilne industrije moraju biti sposobna da se brzo adaptiraju na stalne promjene okruženja, kao i da zadovolje sve složenije zahtjeve kupaca. Stalne promjene iziskuju raspoloživost značajnih resursa, prvenstveno finansijskih ali i resursa u obliku znanja, savremene opreme, informacija i sl. Nedostatak ovih resursa i tendencija stalnog smanjenja proizvođačke marže primoravaju ova preduzeća da ulaze u globalne tokove, često parcipirajući u složenim mrežama lanaca snabdijevanja [1].

Lanac snabdijevanja obuhvata sve učesnike i procese od proizvođača sirovina do krajnjeg potrošača. Klasično shvatanje lanca snabdijevanja podrazumijeva četiri osnovne komponente: nabavka, skladištenje, proizvodnja i distribucija. Savremeni prilaz zahtijeva precizno predviđanje i planiranje potražnje koje povezuje nabavku i potražnju na način da osigurava da se pravi proizvod nađe na pravom mjestu u pravo vrijeme [2][3]. U posljednje vrijeme postoji trend da se lanac snabdijevanja posmatra kao jedna cjelina sastavljena od više sekvencionalnih lanaca. Tako lanac snabdijevanja može biti uspostavljen između različitih organizacija (proizvodnih, uslužnih, trgovinskih i finansijskih), kao i između različitih funkcija ili različitih aktivnosti unutar jedne organizacije. Ipak, sticanje i održavanje konkurentne sposobnosti preduzeća ne zavisi samo od njegovog lanca, već i od ostalih lanaca snabdijevanja (slika 1) u koji je poslovanje dotičnog preduzeća uključeno. Tako isporučioi preko svojih lanaca snabdijevanja obezbjeđuju ulaze za lanac snabdijevanja posmatranog preduzeća i na taj način utiču na performanse preduzeća. S druge strane, izlazi iz lanca snabdijevanja preduzeća postaju dio lanca kupca [3][4].

Industrija tekstila izdvaja se kao jedna od najglobalizovanijih industrija u svijetu. Multinacionalne kompanije uglavnom uspostavljaju u upravljaju složenim mrežama lanaca snabdijevanja koji obuhvataju proizvodnju sirovina (konci, vlakna, tkanine, kože, pribor i dr.), proizvodnju odjeće i

obuće, transport i skladištenje, distribuciju i prodaju, te razvoj i marketing. Ove mreže obuhvataju velik broj privrednih subjekata i nerijetko prelaze regionalne i nacionalne granice [5]. Zahvaljujući njihovim složenim interakcijama, članovi lanca snabdevanja mogu da povećaju svoj profit i konkurentnost deljenjem informacija i zajedničkim radom, odnosno koordinacijom jednih sa drugima. S druge strane, odsustvo razmjene informacija se generalno smatra jednim od bitnijih uzroka koji dovodi do toga da performanse lanaca ne budu očekivane iako pojedini elementi sistema postižu dobre rezultate [3]. S razvojem računara i komunikacione mreže stvoreni su uslovi za širu primjenu integrisanih informacionih sistema u upravljanju lancima snabdijevanja bez obzira na njihovu veličinu ili strukturu.



Slika 1. Integrisani lanci snabdijevanja

Imajući u vidu gore navedene činjenice, u ovom radu je tražen odgovor na pitanje: da li proizvodna tekstilna preduzeća primjenom integrisanih informacionih sistema i koncepta upravljanja lancima snabdijevanja mogu ubrzati razmenu podataka sa klijentima, smanjiti troškove i generalno efikasnije uslužiti kupca.

## PREGLED LITERATURE

Informacione tehnologije pružaju napredna tehnološka rešenja koja mogu da podrže i unaprede skoro svaki aspekt poslovanja tekstilnih preduzeća. Dosadašnja istraživanja pokazuju da informacione tehnologije bitno doprinose poboljšanju performansi proizvodnih preduzeća bez obzira da li se radi o poboljšanju produktivnosti, smanjenju troškova, stvaranju konkurentne prednosti, poboljšanju odnosa sa klijentima, itd. [6][7]. Dimenzije i obim informacionih tehnologija implementiranih u njihovo poslovanje zavisi od mnoštva faktora koji uključuju tip dostupne tehnologije, praksu upravljanja preduzećem, organizacionu strukturu preduzeća, kao i konkurentnog i makro okruženja.

Informacione tehnologije se razvijaju izuzetno brzo, te je posebno za mala i srednja preduzeća veoma teško ostati u toku sa savremenim informacionim rješenjima. Da bi se poboljšale performanse, smanjila učestalost propuštenih prilika i izgubljenog prihoda, operacije širom lanca snabdijevanja moraju biti optimizovane tako da svi partneri postaju svjesni potreba tržišta. Mnogi kupci i prodavci, međutim, nisu dobro pripremljeni, i nisu u stanju da adekvatno reaguju zbog ograničenog pristupa kapitalu, tehnologiji i kvalifikovanosti radnika [8]. Odsustvo ili ograničena primjena informacionih tehnologija u tekstilnim preduzećima ima za posljedicu [9][10]:

- a. Ograničen uvid u tržišna kretanja - Bez razmjene podataka, kupci i prodavci nisu svjesni neiskorišćenog kapaciteta u lancu snabdijevanja te nisu u mogućnosti da povećaju podudaranje potrebe kupaca sa mogućnostima dobavljača.
- b. Ograničenu saradnju u lancu snabdijevanja - Tradicionalno upravljanje sa fokusom na elementima lanca (nabavka, proizvodnja, prodaja, distribucija i sl.), u nedostatku razmjene informacija, otežava saradnju na poslovima dizajna i razvoja novih proizvoda i tehnologija.
- c. Neiskorišćene mogućnosti za razvoj poslovanja – Ograničena primjena informaciono – komunikacionih tehnologija čini uspostavljanje kontakta i saradnje sa novim kupcima i dobavljačima izuzetno teškim.
- d. Vrhunski kvalitet i pouzdanost – Odsustvo razmjene informacija nerijetko dovodi do

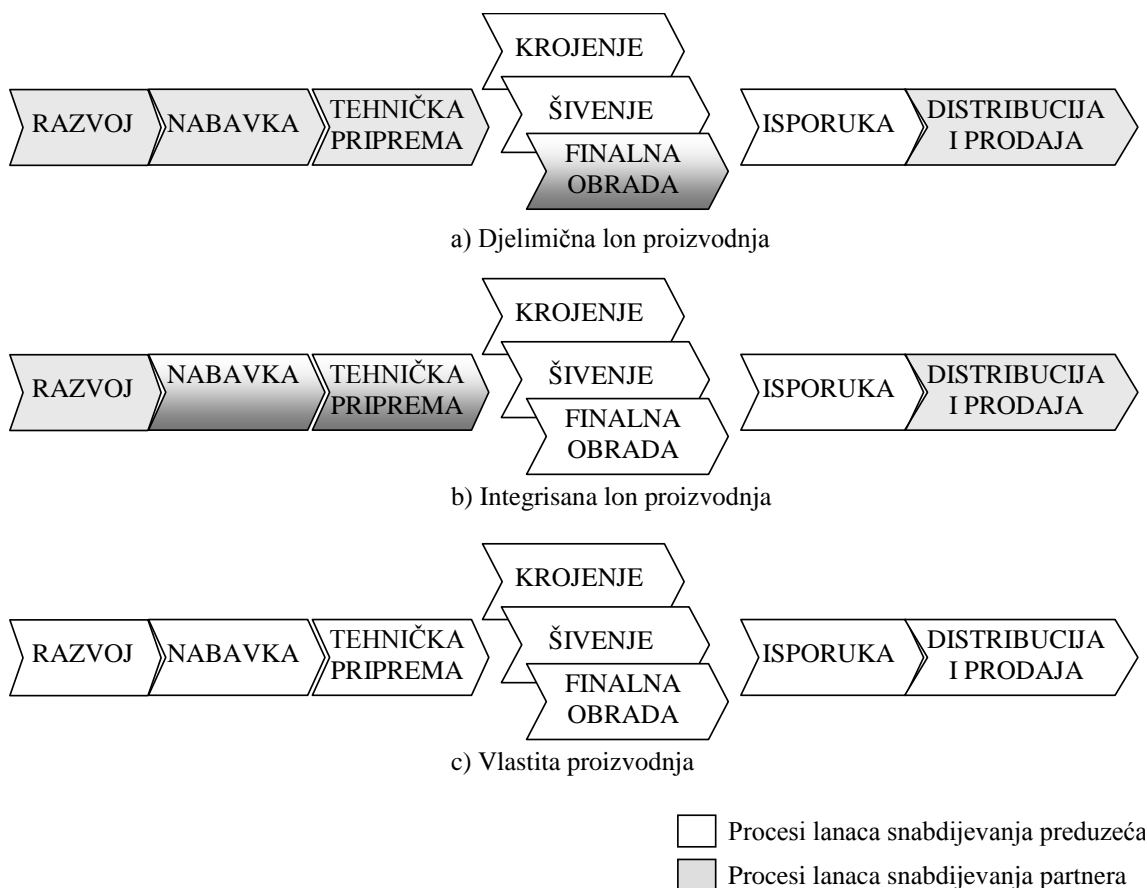
- proizvodnih grešaka, kašnjenja isporuke i slabijeg kvaliteta proizvoda.
- e. Neefikasne operacije - Neproporcionalne investicije u IT sektor kroz tekstilni lanac snabdijevanja (svi partneri nisu u mogućnosti da investiraju u skupa IT rešenja) dovodi do toga da pojedini elementi lanca postaju slabije karike što ima negativan uticaj na poslovanje cijelog lanca.
  - f. Izgubljeni ili odložene informacije - Nestandardizovani načini komunikacije među kupcima, proizvođačima, dobavljačima, špediterima i njihovim povezanih partnerima ugrožavaju razmjenu kritičnih informacija.

Mnogi autori navode prednosti implementacije integrisanih informacionih sistema u upravljanje lancima snabdijevanja. Prije svega ističu kako integrisani sistemi pomažu da se postigne bolji odziv lanaca snabdijevanja kroz bolji odgovor na zahtjeve kupaca [11], a time povećavanju i njihovu fleksibilnost [12]. Takođe uističu da razvoj i usvajanje savremenih informacionih tehnologija preduzećima olakšava razmjenu informacija te tako omogućava pristup tržištima koja su im bila ranije nedostupna zbog geografskih i infrastrukturnih ograničenja [13].

## LANCI SNABDIJANJA TEKSTILNIH PREDUZEĆA U BOSNI I HERCEGOVINI

Industrija tekstila u Bosni i Hercegovini ima dugu tradiciju i dobar ugled na međunarodnom tržištu. Proizvodnja vuče tradiciju iz bivše Jugoslavije gdje se proizvodnja odvijala u nekoliko velikih preduzeća u društvenom vlasništvu, koja su vremenom uglavnom potpuno ugašena. Ipak današnja industrija tekstila posjeduje značajne kapacitete, a postignut je i značajan napredak u modernizaciji proizvodnih jedinica i uvođenju novih tehnologija. Većina vlasnika/direktora današnjih fabrika su bili radnici preduzeća iz bivšeg sistema, koji od ranije dobro poznaju tržište i imaju veze sa stranim, pogotovo, evropskim kupcima. Preduzeća koja su zabilježila visoke stope rasta proizvodnje i rast broja radnih mjesta uglavnom su orijentisana na spoljno tržište. Kao najvažnije tržište, za koje radi domaća tekstilna industrija, ističu se veliki evropski proizvođači iz nekoliko nekoliko vodećih zemalja u ovoj branši: Njemačka, Italija, Austrija i dr. Pri poslovanju sa velikim evropskim proizvođačima, od naših preduzeća se očekuje postizanje vrhunskog kvaliteta uz fleksibilne i kratke rokove isporuke.

Dominantan odnos sa evropskim kupcima je proizvodnja po ugovoru po kom je kupac ujedno i dobavljač sirovine. Ovo je tzv. lon (lohn) proizvodnja, gdje se, u principu, ne stvara mnogo dodatne vrijednosti. Međutim, analizom lanaca snabdijevanja preduzeća i lanaca snabdijevanja njegovih partnera (slika 2) može se primjetiti da nije sva lon proizvodnja ista. Najmanje dodatne vrijednosti se stvara kod preduzeća koji rade samo dio proizvodnje (najčešće krojenje i šivenje) dok se ostale operacije obavljaju na drugom mjestu (slika 2a). Međutim, prisutna je lon proizvodnja gdje postoji veći stepen integracije preduzeća u lance snabdijevanja partnera, a samim tim i stvara se mnogo više dodatne vrijednosti. Kod ovih preduzeća primjetan je trend napredovanja od izrade jednostavnih operacija, preko integrisane proizvodnje gotovih proizvoda do snažne integracije sa partnerima preuzimanjem potpune ili djelomične odgovornosti za poslove nabavke i tehničke pripreme (slika 2b). Što je veći stepen integracije u proizvodnji, veća je i dodatna vrijednost. Najveću dodatnu vrijednost lanca stvaraju preduzeća koja imaju integrisanu vlastitu proizvodnju, čiji lanac snabdijevanja obuhvata postupke od razvoja proizvoda do njegove distribucije i prodaje na tržištu (slika 2c).



Slika 2. Integracija lanaca snabdijevanja tekstilnih preduzeća

## MODEL

Da bi proizvodno tekstilno preduzeće upravljalo svojim lancima snabdijevanja ili pak participiralo u lancima snabdijevanja većih kompanija neophodno je uspostavljenja integrisanog informacionog sistema. On treba da doprinese maksimizaciji učinka lanca snabdevanja kroz integrisanje operacija u lancu snabdijevanja kako unutar tako i izvan preduzeća. Dakle, pored podrške svakodnevnim aktivnostima preduzeća i podrške procesima donošenja odluka, integrisani IS treba da obezbjedi i koordinaciju, integraciju i pa čak automatizaciju kritičnih poslovnih procesa. Moduli ovakvog sistema treba obuhvate:

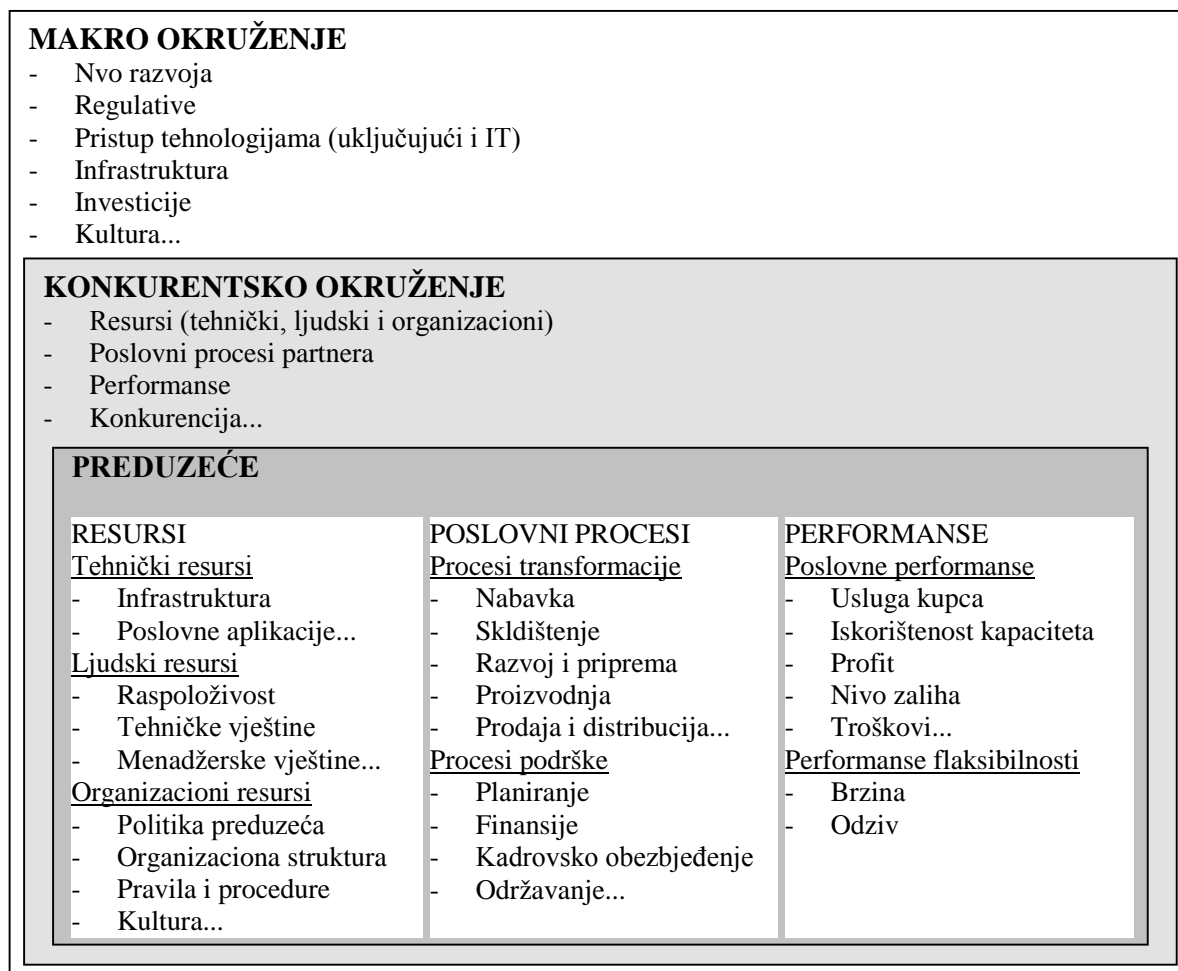
1. Razmjenu informacija - Pravilan protok informacija između članova lanca snabdijevanja je jako bitan. Takav protok informacija može da utiče na ukupne performanse lanca snabdijevanja. Razmjenjene informacije sadrže podatke o kupcima i njihovim zahtjevima, statusu zaliha, plan proizvodnje i zauzetost kapaciteta, raspored isporuke, detalje plaćanja, itd. Bar kodiranje i elektronska razmjena podataka su dva alata koja ubrzavaju postupak razmjene informacija.
2. Podršku operacijama planiranja i izvršenja - Planiranje i koordinacija su veoma važna pitanja u upravljanju lancima snabdijevanja. Sledeći korak nakon razmjene informacija je planiranje koje obuhvata zajedničko planiranje uvođenja novih proizvoda, predviđanje potražnje, planiranje proizvodnje i prodaje. Članovi lanca treba da svoje radnje koordiniraju kroz informacioni sistem.
3. Planiranje materijalnih potreba – MIS treba da potpomogne u upravljanju proizvodnim procesima zasnovanom na planiranju proizvodnje i upravljanju zalihama. Primjena MIS



osigurava dostupnost materijala za proizvodnju i proizvoda za distribuciju i prodaju uz optimalan nivo zaliha.

4. Planiranje i raspodjelu proizvodnih kapaciteta – Integrirani informacioni sistem treba da pruži mehanizam za procjenu izvodljivosti plana proizvodnje pod datim skupom ograničenja u pogledu raspoloživih kapaciteta. Ovo obično uključuje evidenciju i pretraživanje dostupnih resursa, raspoređivanje poslova, analizu zauzetosti kapaciteta, prikupljanje povratnih informacija (kvarovi, kašnjenja i sl.).
5. Koordinaciju tokova - Članova lanca moraju međusobno koordinisati aktivnosti kao što su nabavka, izvršenje proizvodnih naloga, razvoj i uvođenje novih proizvoda, sprovođenje izmjena, distribucija i finansijske transakcije što u konačnici rezultira u smanjenjem troškova i vremena.

Iako je krajnji cilj koordinacija i optimizacija aktivnosti lanaca snabdijevanja, nažalost, u praksi često izostaju zajednički napor članova lanaca na uspostavljanju jedinstvenih informacionih rješenja. Stoga preduzeća najčešće samostalno ulažu u razvoj i implementaciju informacionih sistema, a zatim traže mogućnosti njihove integracije. Sve u svemu, možemo zaključiti da je fokus razvoja informacionih tehnologija na samom preduzeću koje ulaže i razvija IT resurse ali i da spoljašnji faktori igraju značajnu ulogu u oblikovanju rješenja koja će biti primjenjena. Konkretno, karakteristike i ponašanja konkurentnog (kupci, dobavljači, kooperanti, partneri, konkurenti,...) i makro okruženja imaju veliki uticaj na sve poslovne procese preduzeća uključujući i informacione (slika 3).



Slika 3. Okruženje za razvoj informacionih sistema

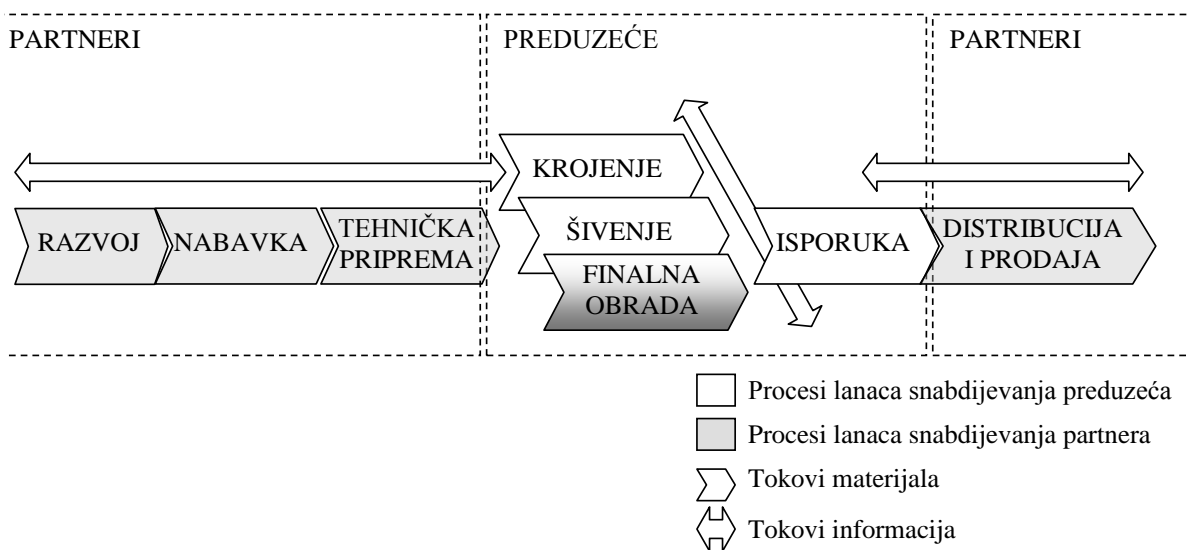
## PRAKTIČNI DIO

U ovom radu analizirana su dva različita tekstilna preduzeća sa prostora Bosne i Hercegovine. Iako su oba preduzeća relativno mlada, u privatnom vlasništvu njihov pristup na tržištu se fundamentalno razlikuje.

Primjer 1.

Fabrika obuće SANINO d.o.o. Derventa je osnovana 1999 godine. U početku je 40 radnika, u iznajmljenim prostorima, proizvodilo jednu vrstu-tip zaštitne opreme, kao svojevrsan test-ispitivanja tržišta. Od 2000.godine "Sanino" ulazi u partnerski odnos sa svjetski poznatom kompanijom "Adidas" i iz godine u godinu povećava obim proizvodnje gornjih dijelova kopački. Pored "Adidasa", "Sanino" veoma uspješno sarađuje sa poznatim svjetskim proizvođačima obuće: MEINDL, HAIX iz Njemačke i Alltrack-sport iz Italije, na realizaciji zahtjevnog proizvodnog programa visokokvalitetne trekking-obuće (dnevna proizvodnja iznosi 1.200 pari), koju posebno obilježava specijalni sertifikovani materijal GORE-TEX. Uporedo sa trekking i sportskim programom "Sanino", u saradnji sa firmom "ARA iz Njemačke, proizvodi visokomodnu žensku obuću. "Sanino", u dva pogona (Derventa i Prnjavor) zapošljava skoro 1000 sa ambicioznim planovima povećanja obima proizvodnje, broja zaposlenih i širine asortimana.

Preduzeće proizvodi isključivo po ugovoru, gdje je kupac ujedno i dobavljač sirovine. S obzirom da se radi o djelimičnoj lon proizvodnji, lanac snabdijevanja preduzeća obuhvate aktivnosti krojenja, šivenja gornjih dijelova obuće i isporuke, a samo kod dijela proizvoda lanac obuhvate i montažu finalnih proizvoda i njihovo pakovanje (slika 4).



Slika 4. Informacioni i materijalni tokovi u preduzeću Sanino

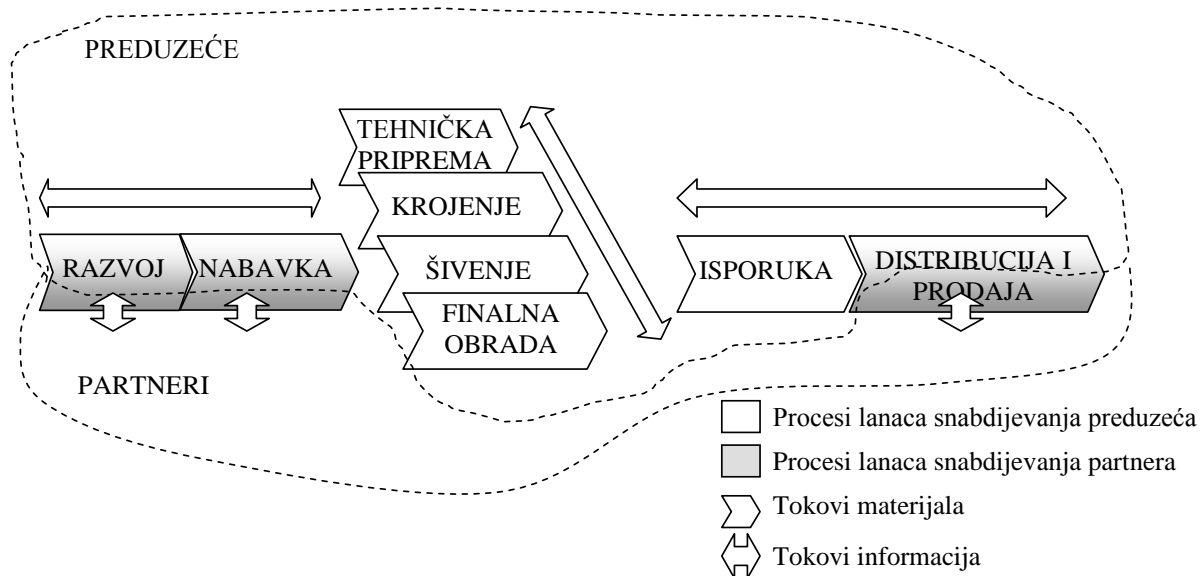
Integrirani informacioni sistem je obuhvatio sve interne procese preduzeća, te procese koordinacije nabavke, planiranja proizvodnje i isporuke sa kupcima. Ipak najveća količina informacija generiše se u postupcima lansiranja (velik broj radnih naloga različenih na partije) i praćenja realizacije poslova u proizvodnji (zapisi o izvršenju operacija generisani preko bar kod čitača). Imajući u vidu da se radi o radno intezivnoj proizvodnji, od IS se primarno očekuje praćenje performansi vezanih uz produktivnost proizvodnje (takt linije, individualna i grupna realizacija norme i sl.) i vrijenost realizovanog posla. Specifičnosti implementiranog rješenja date prikazane su u tabeli 1.

Tabela 1. Specifičnosti implementiranog integrisanog IS u preduzeću Sanino

PREDUZEĆE	
<b>Resursi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potrebna razvijena interna računarska mreža</li> <li>- Obezbeđena komunikacija između lokacija u Derventi i Prnjavoru</li> <li>- Korisnici sistema ne moraju posjedovati posebne tehničke vještine</li> <li>- Šifriranje i prepoznavanje radnih naloga, partija i operacija preko bar koda</li> </ul>
<b>Poslovni procesi</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Skladištenje i praćenje materijala koji uglavnom nije u vlasništvu preduzeća</li> <li>- Lansiranje i praćenje procesa proizvodnje (velik broj radnih naloga ,partija i operacija)</li> <li>- Praćenje učinka radnika (više od 2 000 000 zapisa na godišnjem nivou)</li> <li>- Isporuka proizvoda prema ranije jasno utvrđenim terminima</li> <li>- Obezbeđenje procesi podrške (Uvoz – Izvoz, finansijsko knjigovodstvo, kadrovsko obezbeđenje, održavanje sredstava i sl.)</li> </ul>
<b>Performanse</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Takt linije</li> <li>- Procenat izvršenja norme (individualni i grupni)</li> <li>- Vrijednost realizovanog posla</li> </ul>
KONKURENTNO OKRUŽENJE	
<b>Koordinacija</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Planovi isporuke – Raspoloživi kapaciteti preduzeća</li> <li>- Narudžbe kupaca - Raspoloživost materijala</li> <li>- Plan isporuke – Isporuka proizvoda</li> </ul>

### Primjer 2.

Privatna kompanija "Exclusive lingerie" osnovana je 1988. godine sa sjedištem u Banjaluci. Niz kompleksnih poslovnih i drugih faktora usmjerilo je razvoj preduzeća u pravcu proizvodnje ženskog intimnog rublja. To je, pored proizvodnje ženskih kupaćih kostima, postalo osnovna djelatnost preduzeća, koja je do danas zadržana. Preduzeće trenutno zapošljava 60 radnika, najvećim dijelom ženske radne snage. Proizvodni program preduzeća čine vlastiti proizvodi i proizvodi po ugovoru (integrisana i on proizvodnja) sa konstantnom tendencijom smanjenja udjela ove druge. Vlastite proizvode preduzeće distribuira preko vlastitog prodajnog objekta i konsignacionih skladišta u većini trgovačkih lanaca u Bosni i Hercegovini (Konzum, Tropic, FIS ...). Početkom 2008. godine u Beogradu je otvoren ogranak preduzeća, čija je osnovna djelatnost distribucija vlastitog proizvodnog asortimana na teritoriji Republike Srbije.



Slika 5. Informacioni i materijalni tokovi u preduzeću Exclusive lingerie

Integrisani informacioni sistem je obuhvatio sve interne procese preduzeća (uključujući i

koordinaciju sa distributivnim centrom u Beogradu), razmjenu podataka između preduzeća i prodajnih objekata sa konsignacionim skladištima, te procese koordinacije nabavke i isporuke sa kupcima lon poslova (slika 5). Velika količina informacija generiše se u postupcima lansiranja (velik broj radnih naloga različenih na partije) i praćenja realizacije poslova u proizvodnji. Poseban izazov za IS predstavlja upravljanje zalihama gotovih proizvoda zbog velikog broja konsignacionih skladišta (cca 60) i potrebe praćenja stanja prema boji i veličinama. Pored optimizacije zaliha, produktivnot te iskorištenje i uravnoteženje kapaciteta predstavljaju primarni cilj upravljanja lancima snabdijevanja ovog preduzeća. Specifičnosti implementiranog rješenja date prikazane su u tabeli 2.

Tabela 2. Specifičnosti implementiranog integrisanog IS u preduzeću Exclusive lingerie

<b>PREDUZEĆE</b>	
Resursi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Potrebna razvijena interna računarska mreža</li> <li>- Obezbjedena komunikacija između lokacija u Banja Luci i Beogradu</li> </ul>
Poslovni procesi	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Skladištenje i praćenje repromaterijala koji je dijelom u vlasništvu preduzeća a dijelom u vlasništvu kupca</li> <li>- Upravljanje zalihama gotovih proizvoda</li> <li>- Planiranje vlastite proizvodnje prema planovima prodaje</li> <li>- Lansiranje i praćenje procesa proizvodnje (velik asortiman različitih proizvoda, broj radnih naloga ,partija i operacija)</li> <li>- Praćenje učinka radnika</li> <li>- Uravnoteženje kapaciteta miksom domaće proizvodnje i lon poslova</li> <li>- Distribucija proizvoda na konsignaciona skladišta i distributivne centre</li> <li>- Obezbjedenje procesi podrške (Uvoz – Izvoz, finansijsko knjigovodstvo, kadrovsko obezbjeđenje, održavanje sredstava i sl.)</li> </ul>
Performanse	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Iskorištenje kapaciteta, Uravnoteženost kapaciteta</li> <li>- Nivo zaliha</li> <li>- Procenat izvršenja norme (individualni i grupni)</li> <li>- Vrijednost realizovanog posla</li> </ul>
<b>KONKURENTNO OKRUŽENJE</b>	
Koordinacija	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Stanje proizvoda na konsignacionim skladištima (vrsta, boja, veličina) – Dopuna zaliha</li> <li>- Planovi prodaje (prodajne akcije) – Dopuna zaliha</li> <li>- Narudžbe kupaca (lon poslovi) - Raspoloživost kapaciteta</li> <li>- Plan isporuke (lon poslovi) – Isporuka proizvoda</li> </ul>

## ZAKLJUČAK

Razvoj računara i komunikacione mreže stvara povoljne uslove za širu primjenu integrisanih informacionih sistema u upravljanju lancima snabdijevanja tekstilnih preduzeća bez obzira na njihovu veličinu ili strukturu. U ovom radu, na primjeru preduzeća iz Bosne i Hercegovine, pokazano je da primjenom integrisanih informacionih sistema i koncepta upravljanja lancima snabdijevanja tekstilna preduzeća potencijalno mogu vršiti razmjenu podataka sa klijentima, smanjiti troškove i generalno efikasnije uslužiti kupca. Ovakav informacioni sistem treba da doprinese maksimizaciji učinka lanca snabdevanja kroz integrisanje operacija u lancu snabdijevanja kako unutar tako i izvan preduzeća. Stoga, pored podrške svakodnevnim aktivnostima preduzeća i podrške procesima donošenja odluka, integrisani informacioni sistem preduzeća treba da obezbjedi i koordinaciju kritičnih poslovnih procesa sa poslovnim partnerima. Iako je fokus razvoja informacionih tehnologija na samom preduzeću, spoljašnji faktori igraju značajnu ulogu u oblikovanju konačnih rješenja koja će biti primjenjena.

## ZAHVALNICA

Istraživanje je finansijski podržano od strane Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske, projekat: „Razvoj modela za povećanje fleksibilnosti upravljanja procesom proizvodnje u malim i srednjim preduzećima“, grant br. 19/6-020/961-34/15.

## LITERATURA

- [1] Sorak, M., Dragić, M.: Istraživanje mogućnosti povećanja efektivnosti i efikasnosti tekstilnih preduzeća primjenom metoda simulacije prilikom donošenja upravljačkih odluka. Simpozijum „Savremene tehnologije i privredni razvoj“, 10/2013, Leskovac, Srbija.
- [2] Gunasekarana, A., Patelb, C., Ronald E. M.: A framework for supply chain performance measurement, *Int. J. Production Economics*, 87 (2003), 333–347
- [3] Sorak, M., & Dragic, M.: Supply Chain Management of Small and Medium-Sized Enterprises, Chapter 59 in *DAAAM International Scientific Book 2013*, Eds. B. Katalinic & Z. Tekic (Eds.), Published by DAAAM International, ISBN 978-3-901509-94-0, ISSN 1726-9687, Vienna, Austria (2003), pp. 951-968 DOI: 10.2507/daaam.scibook.2013.59 .
- [4] Lummus, R. R., Vokurka, J. R.: Defining supply chain management: a historical perspective and practical guidelines. *Industrial Management & Data Systems*, 99/1 (1999), pp. 11 – 17.
- [5] Sorak, M., Dragić, M., Urošević, S., Sorak, Lj.: Improvement methodology of important characteristics by applying quality tools to clothing products. *INDUSTRIA TEXTILA*, 66 (5) (2015), pp.283-288.
- [6] Orlikowski, W.J., Iacono, C.S.: Desperately Seeking the 'IT' in IT Research - A Call to Theorizing the IT Artifact. *Information Systems Research* (12:2) (2001), pp 121- 134.
- [7] Kohli, R., Devaraj, S.: Measuring Information Technology Payoff: A Meta-Analysis of Structural Variables in Firm-Level Empirical Research. *Information Systems Research* (14:2) (2003), pp 127-145.
- [8] Somani, R. K., Dadhich, R.: Design of Cloud Computing Based MIS Model for Textile Industries. *International Journal of Engineering and Innovative Technology*, 11 (2) (2013), pp.70-75.
- [9] Dehning, B., Richardson, V.J.: Returns on Investments in Information Technology: A Research Synthesis. *Journal of Information Systems Management* (16/1) (2002), pp. 7-30.
- [10] Devaraj, S., Kohli, R.: Performance Impacts of Information Technology: Is Actual Usage the Missing Link. *Management Science* (49/3) (2003), pp 273-289.
- [11] Rogers, D.S., Daugherty, P.J., Stank, T.P.: Enhancing service responsiveness: the strategic potential of EDI. *Logistics Information Management*, 6 (1993), pp.27-32.
- [12] Ming-Lang T., Kuo-Jui W., Thi Thoa N.: Information technology in supply chain management: a case study. *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, 25 (2011), pp.257 – 272.
- [13] Wu, F., Yenyiurt, S., Kim, D., Cavusgil, T.S.: The impact of information technology on supply chain capabilities and firm performance: A resource-based view. *Industrial Marketing Management*, 35 (2006), pp. 43-504.

## MEĐUDEJSTVO GRADBENIH ELEMENATA KUDELJNE PREĐE NA NJENA MEHANIČKA SVOJSTVA

Naučni rad

Nina Đapić

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnički fakultet „Mihajlo Pupin“, Đure Đakovića bb, 23000 Zrenjanin, Srbija

U radu je prikazano izučavanje interakcija gradbenih elemenata kudeljne pređe u tehnološkim procesima predenja. Izučavanje je zasnovano na matematičkoj osnovi koristeći teoriju korelacije–višestruka i parcijalna korelacija, pri čemu je zavisno promenljiva sila kidanja pređe, a nezavisno promenljive su bili finoća pređe (tex) i broj uvojaka po dužnom metru ( $T_m$ ) pri ostalim konstantnim faktorima (vlažnost, masnoća, temperatura, čistoća). U radu je izučavana kudeljna pređa kao finalni proizvod pripadajućeg broja ( $Nm_4$ ) odnosno 250 (tex) finoće. Preko vrednosti pokazatelja u radu je dokazano da je moguće načiniti nacrt predenja koji će se poklopiti sa nacrtom proizvodnje, odnosno sa tehnološkim postupkom izrade kudeljne pređe.

Ključne reči: kudeljna, mehanička svojstva, višestruka i parcijalna korelacija

### UVOD

Kudeljno vlakno je jedno od najjačih prirodnih vlakana zahvaljujući visokom sadržaju celuloze [1]. Mehanička svojstva kudelnog vlakna su bila predmet mnogih istraživanja [2-9]. Dokazano je da do kidanja dolazi usled oštećenja ćelijskog zida vlakna [7]. Čvrstoća kudelnog vlakna se kreće u opsegu od  $10.9 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$  do  $52.40 \text{ cN}\cdot\text{tex}^{-1}$  [10, 11]. U narodu se konoplja naziva i kučina, jer je njena obrada težak posao. Tehnološki proces obrade kudelje podrazumeva veliki broj radnih faza. U radu se posebna pažnja posvećuje fazi izrade kudeljne pređe iz kudelje. Izučavanje je posvećeno fazama izrade pređe, od faze formiranja fine kudeljne trake do gotovog proizvoda. Težnja je bila da se pojave i obeležja u procesu izrade prediva podvedu pod matematičke zakonitosti. Koristeći teoriju korelacije–višestruka i parcijalna korelacija, dat je doprinos njenoj primeni za analizu tehnološkog procesa. Izračunavajući međuzavisnost ključnih gradbenih elemenata kudeljne pređe, sile kidanja ( $F_i$ ) kao nezavisno promenljive u funkciji dve zavisno promenljive: finoće pređe (tex) i broju uvojaka po dužnom metru pređe ( $T_m$ ), pri čemu su ostali faktori održavani konstantnim: vlažnost, čistoća, temperatura i masnoća. Priprema fine kudeljne trake urađena je u predposlednjoj fazi tehnološkog procesa i kao takva je bila ulazna sirovina za predilicu, gde se prerađivala u kudeljnu pređu. Na osnovu plana eksperimenta uzimani su uzorci sa predilice, dok je u laboratoriji urađeno ispitivanje i analiza rezultata, sve u cilju da se ustanovi podudarnost proizvoda sa odgovarajućim propisanim standardima.

Cilj rada je bio izučavanje gradbenih elemenata kudeljne pređe koji utiču na kvalitet mehaničkih svojstava u cilju planiranja tehnološkog procesa koji bi se poklopio sa nacrtom proizvodnje.

### MATERIJAL I METODE RADA

Za obradu rezultata merenja korišćena je teorija korelacije odnosno višestruka i parcijalna korelacija [12]. Pri interpretaciji rezultata, u opštem slučaju, zavisno promenljiva je obeležena sa  $x_1$ ,

nezavisno promenljiva sa  $x_2$  i  $x_3$ , a njihova relacije sa  $x_{1i}$ ,  $x_{2i}$ ,  $x_{3i}$  ( $i=1, 2, 3$ ). Najjednostavnija jednačina regresije  $x_1$  od  $x_2$  i  $x_3$  je oblika:

$$x_1 = a_{1.23} + b_{12.3}x_2 + b_{13.2}x_3 \quad (1)$$

Ovde su  $b_{12.3}$  i  $b_{13.2}$  parcijalni koeficijenti regresije, koji karakterišu te parcijalne promene. Sistem normalnih jednačina se dobija iz uslova kada zbir kvadrata odstupanja dostigne minimum:

$$S_{1.23}^2 = \frac{1}{n} \sum (a_{1.23} + b_{12.3}x_{2i} + b_{13.2}x_{3i} - x_{1i})^2 \quad (2)$$

I jednačine su oblika:

$$\begin{aligned} \sum x_{1i} &= a_{1.23}n + b_{12.3} \sum x_{2i} + b_{13.2} \sum x_{3i} \\ \sum x_{1i} \cdot x_{2i} &= a_{1.23} \sum x_{2i} + b_{12.3} \sum x_{2i}^2 + b_{13.2} \sum x_{2i}x_{3i} \\ \sum x_{1i} \cdot x_{3i} &= a_{1.23} \sum x_{3i} + b_{12.3} \sum x_{2i} \cdot x_{3i} + b_{13.2} \sum x_{3i}^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Potrebni matematički izrazi za računanje relativnih linearnih faktora tehnološkog procesa su: - linearni koeficijenti korelacije između  $x_1$  i  $x_2$ ,  $x_1$  i  $x_3$ , i  $x_2$  i  $x_3$  i označeni sa  $r_{12}$ ,  $r_{13}$ ,  $r_{23}$ .

$$r_{12} = \frac{n \sum x_{1i} \cdot x_{2i} - (\sum x_{1i})(\sum x_{2i})}{\sqrt{[n \sum x_{1i}^2 - (\sum x_{1i})^2][n \sum x_{2i}^2 - (\sum x_{2i})^2]}} \quad (4)$$

Istovetno sledi za  $r_{13}$  i  $r_{23}$ .

- standardno odstupanje promenljivih  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  označava se sa  $s_1$ ,  $s_2$  i  $s_3$ .

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{n} \sum x_{1i}^2 - \left(\frac{1}{n} \sum x_{1i}\right)^2} \quad (5)$$

Istovetno sledi za  $s_2$  i  $s_3$ .

- kako se  $x_{r1i}$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) označava vrednost  $x_1$  izračunato iz jednačine (1) tada se standardna greška estimacije  $x_1$  pomoću  $x_2$  i  $x_3$  izračunava iz jednačine (2):

$$S_{1.23} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_{1i} - x_{r1i})^2} \quad (6)$$

- koeficijent višestruke korelacije računat je prema formuli [12, 13, 14]:

$$R_{1.23} = \sqrt{1 - \frac{S_{1.23}^2}{S_1^2}} \quad (7)$$

Gde je  $R_{1.23}^2$  koeficijent višestruke determinacije.

- parcijalni koeficijent korelacije između  $x_1$  i  $x_2$  uzimajući da je  $x_3$  konstantno je:

$$r_{12.3} = \frac{r_{12} - r_{13} \cdot r_{23}}{\sqrt{(1 - r_{13}^2)(1 - r_{23}^2)}} \quad (8)$$

Istovetno se računa  $r_{13.2}$  i  $r_{23.1}$ .

Eksperimentalni deo se izvodio na osnovu plana, na nekoliko nivoa:

- izbor finalnog proizvoda, predionice kudeljne pređe, koji je bio izabrani predmet izučavanja
- nacrt pređenja, odnosno uvid u tehnološki proces proizvodnje
- obezbeđenje randomizacije i opštosti pri inženjerskom eksperimentu
- uzimanje uzoraka za ispitivanje i odabir mernih alata, uređaja i pribora za ispitivanje kvaliteta kudeljne pređe.

Program proizvodnje finalnih proizvoda predenja je bilo kudeljno predivo od 5000 tex-a [Nm 0,20] do 250 tex-a [Nm 4] i činili su polufabrikat za dalju proizvodnju kanapa, užadi, prediva za tkanine i tepiha. Za eksperiment je izabrano predivo karakterističnih vlakana tex-a 250 [Nm 4]. Proizvodnja se izvodila u preduzeću ITES „Ivo Lola Ribar“, Odžaci, Srbija u pogonu za preradu kudelnih vlakana. Tehnološki postupak se odvijao na sledećim tehnološkim strukturama i mašinama:

1. postrojenje za omekšavanje i emulziju vlakana
2. postrojenje za grubo kadiranje vlakana
3. postrojenje za fino kadiranje vlakana
4. na sistemu izvlačica od četiri niza
5. postrojenje za predenje

Konoplja je bila sirovina za proizvodnju kratkovlaknastih vlakana. Stablo kudelje je nakon žetve podvrgnuto procesu močenja, zatim sušenja i dobijena sirovina je podvrgnuta prvoj mehaničkoj preradi. Posle ove operacije dobijena su sortirana vlakna po klasama, a kriterijum je bio dužina i jačina vlakana. Potom su vlakna podvrgnuta procesu omekšavanja. Omekšavanje je urađeno na mašini za horizontalno omekšavanje vlakana istovremeno sa procesom kvašenja u svrhu dobijanja odgovarajućeg kvaliteta vlakana potrebnih za dalju fazu prerade. Usledilo je grubo kadiranje koje je imalo za cilj da od neravnomernih i neuređenih sirovih vlakana napravi vlakno pripremljeno za normalno izvlačenje i predenje. Iz grube korde vlakna su se ispuštala u vidu koprene i oblikovala su se u trake koje su se namotavale u rolne. Nakon grubog kadiranja, gde su vlakna bila namotana u rolne, podvrgnute su odležavanju u cilju dobijanja određene vlažnosti vlakana. Zatim je urađeno fino kadiranje gde je cilj bio, između niza drugih, formiranje jednakih neprekidnih traka, određene dužine, težine i debljine, odnosno paralelizacija vlakana. Prolazom traka kroz izvlačilice dobijene su ujednačene trake za predenje. Urađeno je stanjivanje i dubliranje traka i magacionirane su u predionički lanac. Ovako dobijena traka omogućila je da se iz nje proizvede različita finoća prediva. Usledio je proces predenja na predilici u tri osnovna tehnološka postupka: razvlačenje trake odnosno njeno stanjivanje do proizvoda željene finoće prediva, upredanje trake dobijene nakon izvlačenja koja je ovom operacijom prevedena u gotovo predivo i namotavanje gotovog prediva na kalem. Sve ove operacije urađene su na predilici pomoću mehanizama za izvlačenje, upredanje i namotavanje.

U kontinualnom procesu proizvodnje proizvela se kudeljna pređa [Nm 4] ili tex-a 250. Eksperiment je urađen u radnim uslovima sa pomenutim proizvodom. Radni uslovi uslovi su izbor sistema randomizacije dok se princip opštosti ostvario izborom lanaca sa finalnom kudelnom pređom. Ispitivana je prekidna sila ( $F_i$ ) pređe kao zavisno promenljive u zavisnosti od broja uvojaka po metru ( $T_m$ ) koji se menjao na tri nivoa i finoće pređe (tex-a) koji se menjao na četiri nivoa, kao dve nezavisne veličine. Urađena su tri ponavljanja za svaku kombinaciju nivoa. Menjao se broj uvojaka po metru ( $z$ ) od jedan do tri nakon čega je merena finoća pređe. Posle svake promene broja uvojaka po metru uzeti su uzorci. Ispitivanja pređe činili su jednu grupu rezultata. Posebnu grupu činili su uzorci uzimani posle svake promene broja uvojaka i predstavljali su rascepljene parcele. Rezultati merenja prekidne sile  $F_i$  [cN] prikazane su Tabeli 1. Finoća pređe predstavljala je parcele, a ponavljanja rascepljene parcele (Tabela 1).



Tabela 1. Rezultati merenja

Rascepljena Parcela R	$z_i$ [Tm] [z/m]	tex-a			
		244	252	260	268
		parcele			
		$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$
I	195	2517	2567	2638	2600
	199	2580	2560	2544	2540
	203	2544	2544	2600	2600
II	195	2534	2620	2676	2622
	199	2600	2600	2670	2520
	203	2584	2606	2524	2638
III	195	2610	2648	2540	2600
	199	2606	2648	2550	2620
	203	2642	2520	2560	2606

Primenjene su sledeće metode ispitivanja:

- upredenost pređe
- finoća pređe
- mehanički pokazatelj pređe

Upredenost [ $m^{-1}$ ] je određena na torziometru tt Branca Idealair, Varese, Italy standardnom metodom ISO 2061 [15]. Finoća pređe odnosno njena podužna masa određena je na Uster-Autosorter 3 aparatu uz obradu podataka standardizovanom metodom ISO 2060 [16]. Ispitivanje mehaničkih svojstava urađeno je na dinamotoru za pređu, Mesdan S.p.A., Italija po standardu ISO 2062 [17]. Proizvod je proizveden na predilici James Mackie, Belfast, Severna Irska, koja je zajedno sa ostalim korišćenim mašinama, uređajima i elementima činila tehnološku strukturu. Proizvod je bio kudeljna pređa tex-a 244, 252, 260 i 268, koja je činila polufabrikat za izradu kudelnih kanapa.

Računajući vrednosti po prethodno navedenim relacijama je školski pristup dobijanja relevantnih veličina za ocenu i analizu procesa. Obrada rezultata merenja vršena je po postupku opisanom u postavci, u teoretskom delu. No, prethodno je bilo potrebno u opšte jednačine uvrstiti standardne oznake izučavanih faktora. Tako se iz jednačine (1) i (3) dobija jednačina oblik:

$$F_i = a + bq_i + cz_i \quad (9)$$

Dok je sistem normalnih jednačina predstavljen:

$$\begin{aligned} \sum F_i &= na + b \sum q_i + c \sum z_i \\ \sum F_i q_i &= a \sum q_i + b \sum q_i^2 + c \sum q_i z_i \\ \sum F_i z_i &= a \sum z_i + b \sum q_i z_i + c \sum z_i^2 \end{aligned} \quad (10)$$

gde je: n-broj uzoraka,  $q_i$ -finoća pređe i  $z_i$ -broj uvojaka po metru.

Jednačina linearne regresije  $F_i$  po  $q_i$  i  $z_i$  je oblika (9), a sistem normalnih jednačina je oblika (10).

Rešenje ovog sistema jednačina je:

$$a=2925,1692$$

$$b=0,8802083$$

$$c=-2,8098958$$

Tako da je jednačina linearne regresije oblika:

$$F_i = 2925,1692 + 0,8802083q_i - 2,8098958z_i \quad (11)$$

Iz jednačine (11) se računaju vrednosti za  $F_{ii}$ . Potrebni zbrovi za sistem normalnih jednačina prikazani su u Tabeli 2.

Tabela 2. Potrebni zbrovi za sistem normalnih jednačina (10)

Redni broj	$F_i$	$q_i$	$z_i$	$F_i \cdot q_i$	$F_i \cdot z_i$	$q_i \cdot z_i$	$F_{ru}$
1	2553,66	244	195	623093,04	497963,7	47580	2592,61
2	2595	244	199	633180	516405	48556	2580,77
3	2590	244	203	631960	525770	49532	2569,53
4	2611,60	252	195	657972	509262	49140	2599,06
5	2609	252	199	657468	519191	50148	2587,81
6	2556,66	252	203	644278,32	519001,08	51156	2576,57
7	2618	260	195	680680	510510	50700	2606,09
8	2588	260	199	672880	515012	51740	2594,85
9	2561,33	260	203	665945,8	519949,99	52780	2583,61
10	2637,33	268	195	706804,44	514279,35	52260	2613,14
11	2560	268	199	686080	509440	53332	2601,90
12	2619,66	268	203	702068,88	531790,98	54404	2590,07
$\Sigma$	31097,24	3072	2388	7962410,5	6188575	611328	31096,01

$$\Sigma F_i^2=80589994; \Sigma q_i^2=787392; \Sigma z_i^2=475340.$$

Standardno odstupanje računato je po jednačini (5):

$$s_i = \sqrt{\frac{1}{n} \sum x_{li}^2 - \left(\frac{1}{n} \sum x_{li}\right)^2} \quad \text{i iznosilo je: } s_i=49,479217$$

Linearni koeficijent korelacije između  $F_i$  i  $q_i$  izračunat je po jednačini (4):

$$r_{12}=0,8316695$$

$$r_{13}= -0,3366602$$

$$r_{23}=0$$

Standardna greška estimacije je izračunata iz jednačine (6):

$$S_{1.2} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_{li} - x_{\hat{li}})^2} \quad \text{i iznosi: } S_{1.23}=42,07788.$$

Koeficijent linearne višestruke korelacije izračunat je iz jednačine (7):

$$R_{1.23}=0,8736591, \text{ dok je koeficijent višestruke determinacije bio: } R^2_{1.23}=0,7632802.$$

Koeficijent linearne parcijalne korelacije izračunat je iz jednačine (8) i iznosi:

$$r_{12.3}=0,71935$$

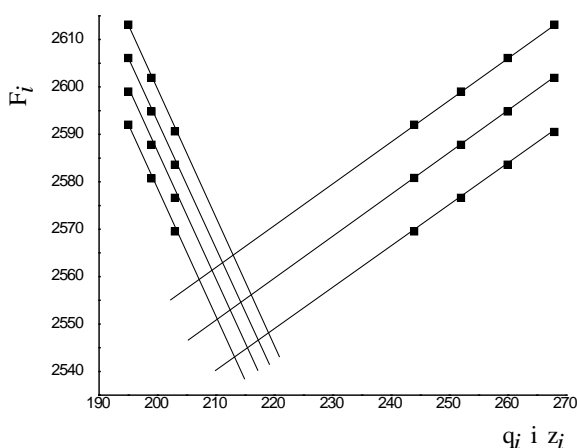
$$r_{13.2}=0,552709$$

$$r_{23.1}= -0,6062989$$

Osim analitičkog načina, u praksi se koristi i grafički način predstavljanja rezultata. Računske vrednosti za crtanje grafika izračunate su po relaciji (11) pri  $q_i=\text{const.}$  i pri  $z_i=\text{const.}$ . Rezultati su prikazani u Tabeli 3 i na Slici 1. Obrada rezultata merenja urađena je po postupku teorije korelacije-višestruka i parcijalna korelacija [12, 13, 14]. U opšte jednačine uvrštene su standardne oznake izučavanih faktora.

Tabela 3. Vrednosti  $F_{qi}$  u funkciji finoće pređe i  $F_{zi}$  u funkciji broja uvojaka po metru

$F_{qi}$				$F_{zi}$		
$q_1$	$q_2$	$q_3$	$q_4$	$z_1$	$z_2$	$z_3$
2592,0	2599,0	2606,1	2613,1	2592,0	2580,7	2569,5
2580,8	2587,8	2594,8	2601,9	2599,0	2587,8	2576,6
2569,5	2576,6	2583,6	2590,6	2606,1	2594,8	2583,6
				2613,1	2601,9	2590,6


 Slika 1. Grafički prikaz vrednosti za  $F_{qi}$  i  $F_{zi}$ 

## REZULTATI I DISKUSIJA

Kudeljna pređa je po svojoj konstrukciji i izradi specifična i ima karakteristična svojstva. Postoje iskustvena i logička očekivanja o faktorima koji utiču na njen kvalitet. Promenljivi gradbeni elementi tokom proizvodnje se biraju da bi se postigli propisani standardi i biraju se u uskim granicama. Matematička obrada rezultata kreće od pretpostavki da se prvo razmatra linearna veza između obeležja proizvoda.

Sledeći teoriju linearne zavisnosti dobija se oblik jednačine (11). Iz jednačine se može uočiti da je uticajniji faktor broj uvojaka po metru od faktora finoće pređe  $q_i$  [g/m] na silu kidanja  $F_i$  [cN]. Koeficijent višestruke determinacije koji je kvadrat koeficijenta višestruke korelacije iznosi  $R^2_{1,23}=0,76$  i pokazuje da je 76% ukupna varijacija u  $F_i$ , protumačeno jednačinom regresije (11). Ova vrednost pokazuje da je korelacija između tri veličine, u ovom slučaju kada je jedna veličina zavisno promenljiva, a dve veličine su nezavisno promenljive, pokazuje tesnu vezu i ima praktičnu vrednost. Time je dokazana postavka da ove veličine stoje u linearnoj zavisnosti.

Iz vrednosti za koeficijent linearne parcijalne korelacije, izračunato iz jednačine (8), uočava se da je povoljnije održavati konstantnim broj uvojaka, a birati finoću pređe. Ukoliko bi se  $z_i$  držalo na konstantnom nivou, a finoća birala, u 72% slučajeva dobila bi se željena jačina kidanja. U suprotnom, ukoliko bi se finoća održavala konstantnom, u 55% slučajeva dobila bi se željena prekidna sila. Iz faktora  $r_{23,1}$  data je zavisnost između  $z_i$  i  $q_i$  i uočava se da su faktori suprotno delujući. Ovi računsko dobijeni rezultati se poklapaju sa očekivanim i u skladu su sa redosledom koji je opisan. Očekivani rezultati zasnovani su na praktičnim saznanjima.

## ZAKLJUČAK

Rezultati prikazani u Tabeli 3 su računati za sve moguće varijante uticaja gradbenih elemenata kudeljne pređe na njenu prekidnu silu. Tako pri konstantnoj finoći pređe i pri povećanju vrednosti broja uvojaka, sila kidanja opada za konstantnu vrednost i iznosi  $\Delta F=11,2$  [cN]. Druga varijanta, za sve vrednosti konstantnog broja uvojaka i pri povećanju finoće pređe, sila kidanja raste za  $\Delta F=7,0$  [cN]. Podrazumeva se da su to logični i ujedno očekivani rezultati. Ova analiza pokazuje da matematički prilaz omogućuje da se proizvodni tehnološki proces održava u željenim granicama. Isto tako može se zaključiti da je poželjno i potrebno proizvodne procese matematički interpretirati i analizirati. Matematički prikaz omogućuje uvid u tok tehnološkog procesa.

## LITERATURA

1. Lilholt, H. and Lawther, J.M.: Natural organic fibres. Comprehensive Composite Materials, vol. 1. Eds. A. Kelly and C. Zweben, Pergamon Press: New York (2000) pp. 303–325.
2. Duval, A., Bourmaud, A., Augier, L. and Baley, C., Influence of the sampling area of the stem on the mechanical properties of hemp fibers. Materials Letters, 65 (2011), 797–800.
3. Dai, D. and Fan, M., Characteristic and performance of elementary hemp fibre. Materials Sciences and Applications, 1 (2010), 336–342.
4. Thygesen, L.G., Eder, M. and Burgert, I., Dislocations in single hemp fibres—investigations into the relationship of structural distortions and tensile properties at the cell wall level. Journal of Materials Science, 42 82007), 558–564.
5. Fan, M., Characterization and performance of elementary hemp fibres: factors influencing tensile strength. Bioresources, 5 (2010) 2307–2322.
6. Mwaikambo, L.Y. and Ansell, M.P., Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I. hemp fibres. Journal of Materials Science, 41 (2006), 2483–2496.
7. Peetla, P., Schenzel, K.C. and Diepenbrock, W., Determination of mechanical strength properties of hemp fibers using near-infrared Fourier transform Raman microspectroscopy. Applied Spectroscopy, 60 (2006), 682–691.
8. Korte, S. and Staiger, M.P., Effect of processing route on the composition and properties of hemp fibre. Fibers and Polymers, 9 (2008), 593–603.
9. Placet, V., Characterization of the thermo-mechanical behaviour of hemp fibres intended for the manufacturing of high performance composites. Composites: Part A, 40 (2009) 1111–1118.
10. Thygesen A.: Properties of hemp polymer composites – An optimisation of fibre properties using novel defibration methods and fibre characterisation, Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark, 2006
11. Blackburn, R.S.: Biodegradable and Sustainable Fibres. Cambridge, GBR: Woodhead Publishing, Limited (2005).
12. Vukadinović S.: Elementi teorije verovatnoće i matematičke statistike, Privredniproglad, Beograd (1978).
13. Pantelić I.: Uvod u teoriju inženjerskog eksperimenta, Radnički Univerzitet „Radivoj Čirpanov”, Novi Sad (1976).
14. Hadživuković S.: Statistički metod, Poljoprivredni fakultet, Novi Sad (1991).
15. ISO 2061. Textiles-Determination of twist in yarns-Direct counting method, (2015)
16. ISO 2060. Textiles-Yarn from packages-determination of linear density (mass per unit length) by the skein method, (1994)
17. ISO 2062. Textiles-Yarns from packages-Determination of single end breaking force and elongation at break using constant rate of extension (CRE) tester, (2009)

## **HEMP YARN BINDING INTERACTION ELEMENTS INFLUENCE ON ITS MECHANICAL PROPERTIES**

Nina Djapic

Technical Faculty "Mihajlo Pupin", University of Novi Sad, Djure Djakovica bb, 23000 Zrenjanin, Serbia,  
djapic@tfzr.uns.ac.rs

The study on hemp yarn binding interaction elements was investigated under working conditions. The results were analyzed by a mathematical method, the correlation theory called the multiple and partial correlation where the dependent variable was hemp yarn breaking force and the independent variables were the yarn fineness (tex) and number of curls per meter (Tm) while other factors were kept constant (moisture, fat, temperature, cleanliness). Hemp yarn was investigated as a final product with its corresponding value (Nm4) or 250 (tex) fineness. It was proven that it is possible to make a spinning draft technological process which correlates to the draft production and to the technological process of making hemp yarn.

Key words: hemp yarn, mechanical properties

## RESEARCH AND INNOVATION STAFF EXCHANGE (RISE) PROJECT: E-TEXWELD -WELDING OF E-TEXTILES FOR INTERACTIVE CLOTHING

### Preliminary communications

Simona Jevšnik<sup>1</sup>, Marjan Delić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Inlas d.o.o. Intellectual Property and Consulting, Grajska ulica 3, 3210 Slovenske Konjice, Slovenia  
simonajevsnik@gmail.com, marja.delic@inlas.si

The project E-TexWeld (Welding of e-textile for interactive clothing) is supported by the EU Framework Programme for Research and Innovation Commission, Marie Skłodowska-Curie actions - Research and Innovation Staff Exchange (RISE) join together the partners from the academic and private sector: Slovenia, Turkey, France, Greece, United Kingdom, Hong Kong and Taiwan. The interdisciplinary project work is the combination of welding, textiles, electronics and informatics technologies that aims to develop novel e-textile structures including transmission lines, sensors, actuators, microprocessors, personalized algorithms, on-body computing and user feedbacks in order to make a towards development of interactive clothing and footwear. The project is divided in: (i) designing of transmission lines of e-textile structures; (ii) integration of electronic elements (different sensors, actuators, microprocessors, data transmission and power supply systems) to textile structures and (iii) design and development of whole e-textile system for protective clothing applications including interactive protective garments and shoes.

The paper presents the dissemination the results of intensive research work among the partners after one year and half of running the project. The project activities are running and aligning with the approved research project schedule. The strengths and weaknesses will be also discussed.

Key words: e-textile, protective clothing, welding technologies, E-TexWeld

### 1. Marie Skłodowska-Curie Actions

The Marie Skłodowska-Curie Actions aim to support the career development and training of researchers – with a focus on innovation skills – in all scientific disciplines through international and intersectional mobility (Guide of applications Marie Curie skladovska, 2014)

The Marie Skłodowska-Curie Actions are expected to finance around 65,000 researchers between 2014 and 2020, including 25,000 doctoral candidates. The Actions address several objectives of the Europe 2020 strategy, including the Innovation Union flagship initiative. The latter states that the EU is needed at least one million new research jobs if it is to reach the target of spending 3% of EU GDP on research and development by 2020 (Guide of applications Marie Curie Skladowska, 2014). By funding excellent research and offering attractive working conditions, the Marie Skłodowska-Curie Actions offer high quality professional opportunities open to researchers of any age, nationality or discipline.

The 2014 Marie Skłodowska-Curie Actions are:

- Innovative Training Networks (ITN), Innovative doctoral-level training providing a range of skills in order to maximise employability;
- Individual Fellowships (IF); Support for experienced researchers undertaking mobility between countries, possibly to the non-academic sector;
- Research and Innovation Staff Exchange (RISE); International and intersectoral collaboration through the exchange of research and innovation staff;
- Co-funding of regional, national and international programmes (COFUND); Co-financing high-

quality fellowship or doctoral programmes with transnational mobility.

### 1.1 Research and Innovation Staff Exchange (RISE)

The joint research and innovation project is designed to exploit the complementary expertise of the participants and to create synergies between them. In addition to advancing research and/or innovation knowledge in a particular area, RISE projects are also expected to create additional benefits for the participants in terms of cross-sectoral transfer of knowledge and enhancing skills and expertise of the staff seconded. Each secondment is expected to provide benefit to both the seconded staff member - who would acquire new knowledge - and the host organization, which would gain new knowledge and experience.

Within the framework of the joint research and innovation project, the partnership is expected to support the successful implementation of the project by planning secondment, organizing/taking part in training, workshops, seminars, conferences etc. aimed at sharing knowledge, acquiring new skills and developing career for the staff members involved.

## 2. E-TextWeld -Welding of e-textiles for interactive clothing

This project is the combination of welding, textiles, electronics and informatics technologies that aims to develop novel e-textile structures including transmission lines, sensors, actuators, microprocessors, personalized algorithms, on-body computing and user feedbacks in order to make a breakthrough towards development of interactive clothing.

In the frame of the project, prototypes of e-textile structures that include electronics integrated into textiles will be developed and compared with standard sensors when tested onto simulators besides, the existing techniques (weaving, knitting, embroidery, sewing) used for designing e-textile transmission lines including conductive yarns will be compared with newly proposed welding technologies. The wearability and comfort of the whole e-textile system designed for protective clothing applications will also be assessed.

### 2.1 Members of project

The list of 12 participants within the project Welding of e-textiles for interactive clothing, E-TextWeld is presented in Table 1. The coordinator of the project is The Faculty of Textile Technologies and Design, Istanbul technical University.

Table 1. Participants table

Participant number	Legal Entity Short Name	Academic (Y/N)	Country
1	The Faculty of Textile Technologies and Design, Istanbul technical University	Y	Turkey
2	Kivanc Kimya Sanayi ve Ticaret A.S.	N	Turkey
4	Inlas d.o.o.	N	Slovenia
5	Technological Education Institute of Piraeus, Department of Electronics Engineering	Y	Greece
6	Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles	Y	France
7	TMET	N	Greece
8	University of Manchester	Y	United Kingdom
9	Institute of Textiles & Clothing- The Hong Kong Polytechnic University	Y	China
10	United medical Inovation Ltd.	N	United Kingdom
11	Taiwan Textile Research Institute	N	Taiwan
12	Kings Metal Fiber	N	Taiwan

All the partners are in an excellent position to meet objectives of the project. The expertise of the partners are given as follows:

**The Faculty of Textile Technologies and Design, Istanbul technical University, Turkey** comes first among the top textile engineering Faculty in Turkey. It is leading prestigious and preferred educational and research institution at national and international levels by providing an international and well-qualified education and research facilities within the fields of textile science, technology, and design.

**KIVANÇ, Turkey** is dealing with production of personal protective clothing according to last issued EN standards. It has own manufacturing facility, which is also capable of making customization/modification of its products. Company is the first producer of several certificated Personnel Protective Clothing in Turkey, especially for fire fighter suit, heat and flame resistant protective clothing, protective clothing against electric arc and sudden flash fire, protective welder clothing and chainsaw protective clothing for forest worker.

**INLAS d.o.o., Slovenia**, is providing the technical assistance in obtaining rights in the field of industrial property, in particular in the field of patent, model and of trademarks protection. Within its activities, Inlas works with Slovenian Intellectual Property Office (SIPO), World Intellectual Property Organization (WIPO), and Office for Harmonization in the Internal Market (OHIM).

**Technological Education Institute of Piraeus, Department of Electronics Engineering PIRAEUS, Greece** includes the research on the multifunctional textile materials as one of its priority research areas. In the last decade there is a continuous research activity very often in cooperation with other universities or industrial companies in the field of the wearable electronics, electrically conductive textiles, e-textiles etc.

**TMET, Greece** is the first spin-off company of the Institute of Microelectronics. The company is focused on the design and manufacturing of optical metrology tools for the characterization of thin and thick films, the FR-Series. The company is able to design and manufacture a wide range of turn-key optoelectronic characterization tools and holistic solutions for a wide spectrum of diverse applications, such as: semiconductors, organic electronics, polymers, paints and coatings, photovoltaic, bio-sensing, chemical sensing.

**Ecole Nationale Supérieure des Arts et Industries Textiles, France**, with its scientific laboratory GEMTEX, has research activities mainly focused on Human Centered Design (denoted HCD), Multifunctional Textiles and Processes (denoted MTP), and Mechanics Textile Composites (denoted MTC). ENSAIT is well known an internationally oriented textile engineering school and it has many partnerships with industrials sectors in Europe.

**Institute of Textiles & Clothing- The Hong Kong Polytechnic University, China** is leading a centre of excellence in research, development and technology transfer in fashion and textile technologies. The Institute works closely with the industry for the continual development of technologies for the textile and apparel industry and to enhance competitiveness in the global marketplace. ITC offers an extraordinary environment for students, with a close-knit community within one of the world's leading universities in the fashion and textile sciences.

**Taiwan Textile Research Institute, Taiwan**, is the integrator of technology and leadership of the Taiwan textile industry. It demonstrated its core R&D technologies by undertaking a crucial assisting role in establishing marketing and business development strategies of Taiwan textile industry. TTRI provides a variety of services including technology transfer, research commercialization, process integration, and project management in textile researches. It has many R&D achievements from fiber to textile products as well as many publications in scientific journals, books, conferences.



**King's, Taiwan**, as being stainless steel producer, provides the high-quality conductive filaments for wearable electronics, and it is becoming renowned worldwide as a leading provider of wearable electronic components.

**The School of Materials in the University of Manchester, United Kingdom** has world class top scientists, including the winners of 2010 Nobel Prize for Physics for their pioneering work on graphene.

**United Medical Innovations Ltd (UMI), United Kingdom** is a private company registered in England, UK. The company was established 2010 and it is fully involved in the research, development, marketing and trade of fibrous wound dressings including alginate, chitosan, CMC, and antimicrobial fibrous dressing since its foundation, and has been working with many leading wound care companies across the world for various fibrous wound dressing projects.

## 2.2 Originality of the project

Comprehensive investigation on the development of e-textiles through welding technologies with respect to sensing performance and preserving textile aspects is expected to provide a new scientific way for design and development of interactive clothing. Since the use of welding technology is expected to be convenient technique for construction of reliable and durable transmission lines as well as for fully integration of electronic components to textile structures, it may represent a great challenge and significant contribution to the sensor and actuator integration knowledge to textile structure. By this way, the aims of this research are:

- Different type of conductive yarns with different basic fabric type will be tested to design transmission lines of e-textile structures using welding techniques.
- Different types of sensors, actuators, data transmission and power supply systems will be tried to be embedded to textile structures via welding techniques.
- Welding parameters will be tried to be optimized for development of e-textile structures.
- Specific interactive protective clothing garment and shoes including e-textile structures will be developed using welding techniques.

## 2.3 Research methodology

The research methodology according to the work plan for whole four years is presented in Table 2.

Table 2. Work Plan of project

Num.	Work plan	Months							
		6	12	18	24	30	36	42	48
	Work packages								
1	Selection of materials	X							
2	Design and manufacturing of electronic circuits and electrical interfaces		X	X					
3	Design and production of e-textile circuits and e-textile transmission lines			X	X	X			
4	Integration of electronics to fabric structures				X	X	X		
5	Design and production of interactive protective clothing						X	X	X
6	Dissemination & exploitation of results	X	X	X	X	X	X	X	X

## 2.4 Project organization and management structure

The organizational and management structure of the project including the work flow within project duration is depicted in the diagram below, Figure 1.

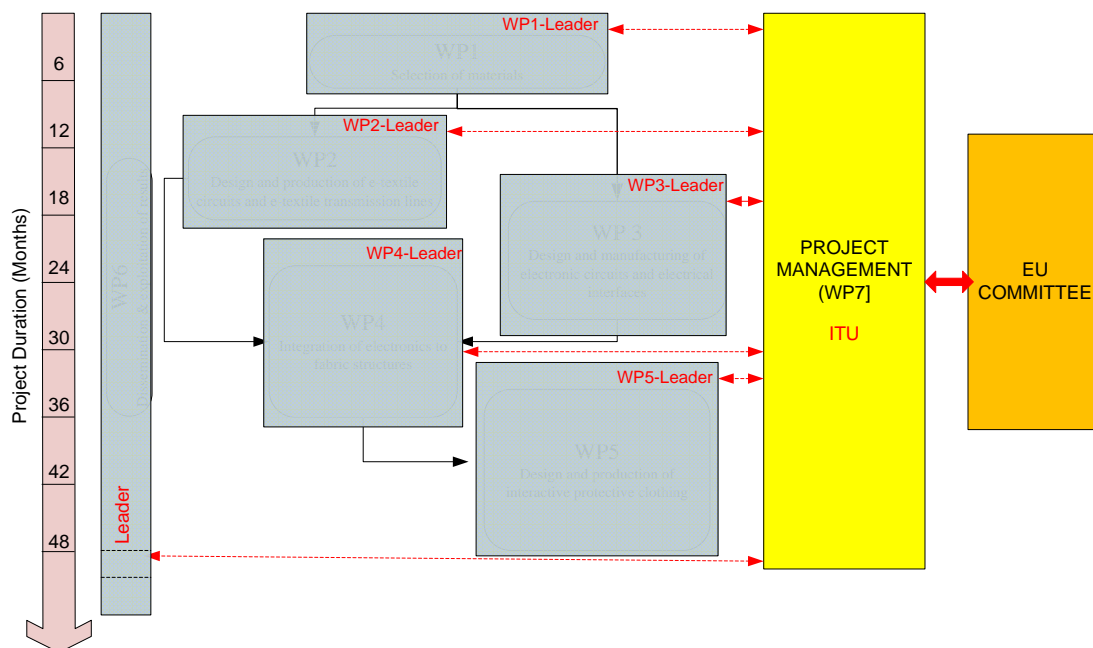


Figure 1. Organizational and management structure of the project E-TexWeld

## 2.5. Role of Intellectual property rights

Within the project will be developed the following element of industrial property:

- patents,
- designs and
- trademarks designs for the new e-textile products, interactive clothing and footwear.

The company INLAS Ltd. also a member of a project consortium that engaged professionally in the protection of intellectual property is ensuring the protection of project intellectual property right. Participants are collectively reflected the best strategy to protect the results of the proposed research both for further researches and in the development of commercial products, processes or services.

The intellectually property created under the project will be protected in National offices for intellectual property of participate countries or WIPO-World Intellectual Property Organization or OHIM (Office for Harmonization in the Internal Market depend on agreement of consortium members).

During the submission of any application of intellectual property the consortium members are careful leading attention that required condition for patents (Novelty, Inventive Step and Industrial applicability) and for designs, Novelty (no identical design disclosed to the public earlier and Individual character). The project consortium is going to take care on time priority deadlines that the project intellectual property rights will not loss (6 months for designs and trademarks; 12 months for patents). The Inlas d.o.o. main task is also take attention on dissemination the project results.

## 3. Dissemination of project results for 1<sup>st</sup> research year

### Patent

1. JEVŠNIK, Simona, KALAOĞLU, Fatma, DELIĆ, Marjan. Coolings process of the food

tanks by smart textile materials with welded stitches : , Slovenian Intellectual Property Office (SIPO), Patent no. P-24510 P-201500199, 26. 08. 2015.

2. Senem Kursun Bahadir, Simona Jevsnik, Fatma Kalaoglu, Slovenian Intellectual Property Office (SIPO), Patent no. P-24510, The hot air welding method for integration of electro-conductive yarns in the textiles, April 30, 2015

### **Original scientific article**

1. O. Atalay, S.Kursun Bahadir, F. Kalaoglu, "An Analysis on the Moisture and Thermal Protective Performance of Firefighter Clothing Based on Different Layer Combinations and Effect of Washing on Heat Protection and Vapour Transfer Performance", *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015, DOI:10.1155/2015/540394 «OPEN ACCESS»
2. S. Kursun Bahadir, F. Kalaoglu, S. Jevsnik, "The Use of Hot Air Welding Technologies for Manufacturing E-textile Transmission Lines", *Fibers and Polymers*, ISSN 1229-9197, Vol. 16, No. 6, 06/2015, s. 1384-1394.

### **Published scientific conference contribution**

1. S. M. Potirakis, , S. A. Mitilineos, P. Chatzistamatis, S. Vassiliadis, A. Primentas, D. Kogias, E. T. Michailidis, M. Rangoussi, S. Kurşun Bahadır, Ö. Atalay, F. Kalaoğlu, Y. Sağlam, "Physiological Parameters Monitoring Of Fire-Fighters By Means Of A Wearable Wireless Sensor System", *The 5th International Conference On Materials And Applications For Sensors And Transducers*, September 27-30, 2015, Mykonos, Greece
2. S.K. Bahadir, O. Atalay, F. Kalaoglu, S. Vassiliadis, S.Potirakis, *Performance Evaluation Of Welded Knitted E-Fabrics For Electrical Resistance Heating*, *International Conference On Electrical Systems, Technology And Information (ICESTI)*, 9th-12th September 2015, Bali, Indonesia
3. S.H. Eryuruk, S.K. Bahadir, F. Kalaoglu, *Design Of Heating Panels For Protective Clothing*, *5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire To Innovate"* September 11th -12th 2015 Istanbul, Turkey
4. O. Atalay, S. Kursun Bahadir, F. Kalaoglu, and S.Vassiliadis, *Development Of Textile-Based Temperature Sensor*, *5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire To Innovate"* September 11th -12th 2015 Istanbul, Turkey
5. S. Jevšnik, F. Kalaoğlu, S. Kursun Bahadir , *Quality Assessment Of Hot Air Welded E-Textile Transmission Lines*, *5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire To Innovate"* September 11th -12th 2015 Istanbul, Turkey
6. S. A. Mitilineos, S. G. Vassiliadis, P. Grimanis, K. Rizopoulos, S. P. Savvaidis, N. A. Stathopoulos, S. Kursun, O. Atalay, F. Kalaoğlu, *Design of A Textile Linear Spiral Antenna for Medical Imaging*, *5th International Istanbul Textile Congress 2015: Innovative Technologies "Inspire to Innovate"* September 11th -12th 2015 Istanbul, Turkey

## **4. Conclusion**

To conclude, this project is a key scientific and technological interest of global textile industry since it addresses the fundamental development of e-textile structures for interactive clothing systems. The results have important impacts both at a theoretical and expert levels. The project offer excellent opportunity for exchanges the knowledge between the academic and private sectors. Common work between the academic researchers and expert from private company is leading to

develop high quality interactive protective clothing with the integrated electronics using the welding technologies.

**Acknowledgements**

*The paper relates to the project, which has received funding from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under the Marie Skłodowska-Curie grant agreement No. 644268, project title: Welding of E-Textiles for Interactive Clothing-E-TexWeld.*

**LITERATURE**

Guide of applications Marie Curie skladovska, (15. April 2014).

<http://ec.europa.eu/research/mariecurieactions/>.

## FOTODIELEKTRIČNE OSOBINE I PROVODNI TEMPERATURNI KOEFICIJENTI POLESTERSKOG VLAKNA

Naučni rad

B. Škipina<sup>1\*</sup>, D. Grujić<sup>1</sup>, A.S. Luyt<sup>2</sup> and D. Dudić<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, blanka.skipina@unibl.rs, dragana.grujic@unibl.rs

<sup>2</sup>Center for Advanced Materials, Qatar University, PO Box 2713, Doha, Qatar, aluyt@qu.edu.qa

<sup>3</sup>Institut za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu, ddudic@outlook.com

<sup>4</sup>Department of Chemistry, University of the Free State, South Africa

U ovom radu, predstavili smo specifična površinska dielektrična i fotodielektrična svojstva poliesterske tkanine namijenjene za primjenu u oblasti foto ćelija. Mjerenja su vršena u standardnim uslovima ( $t = 22\text{ }^{\circ}\text{C}$  i  $\text{RH} = 60\%$ ). Vrijednosti površinske konduktanse i susceptanse na frekvenciji od 750 Hz su  $2,34 \cdot 10^{-10}\text{ S}$  i  $1,70 \cdot 10^{-9}\text{ S}$ , respektivno. Uočili smo porast konduktanse i susceptanse sa porastom frekvencije. Rezultati su pokazali izražene kontaktne relaksacije na granici između aluminijumske elektrode i uzorka, tj. dielektrične veličine opadaju i do 60% od početne vrijednosti oko 10 minuta nakon početka eksperimenta u mraku. Vrijednosti specifične površinske konduktanse i susceptanse rastu u toku UV-VIS zračenja. Analizirali smo i provodne temperaturne koeficijente ( $\text{TCC}_G$  i  $\text{TCC}_B$ ) na različitim frekvencijama.

Ključne riječi: Dielektrična svojstva, Fotodielektrična svojstva; Provodni temperaturni koeficijenti; Poliester tkanina

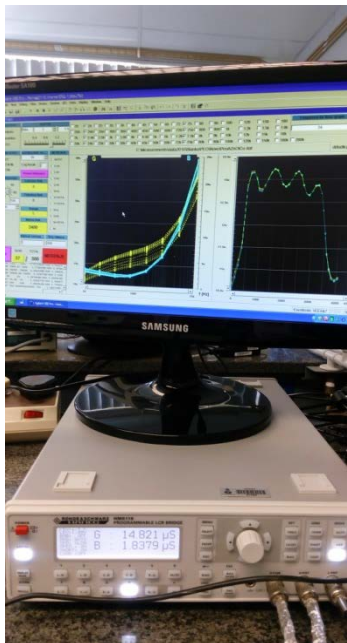
### UVOD

Zbog svojih dobrih karakteristika, kao i idealnog odnosa karakteristika i cijene materijala, materijali na bazi polimera pokazuju tendenciju zamjene tradicionalnih materijala. Poliesteri imaju odlične električne, mehaničke i termičke osobine, kao i nisku apsorpciju vlage i dobru hemijsku stabilnost. Ova kombinacija osobina privukla je pažnju mnogih istraživača, tako da se danas intenzivno izučavaju dielektrična svojstva poliesterske tkanine za raznovrsnu primjenu od poboljšanja postojećih svojstava dodavanjem nanofilera, preko elektromagnetske zaštite, fotonaponskih baterija do primjene u oblasti senzora [1-4]. Zbog velikog odnosa površine i zapremine, tekstilni materijali su veoma osjetljivi na ambijentalne uslove, kao što su temperatura, relativna vlažnost sredine i UV-zračenje [5-10]. Budući da je fotodegradacija površinski efekat, naše istraživanje je fokusirano na površinska fotodielektrična svojstva poliestera. Hemijske promjene nastale usljed UV zračenja polimera rezultat su nekoliko kompleksnih procesa koji uključuju kombinovane efekte UV zračenja i oksidacije. Kada kvant svjetlosti, tj. foton interaguje sa molekulama iz polimernog lanca može doći do eksitacije u nekim dijelovima polimernih molekula. Polimerni materijali apsorbiraju fotone kraćih talasnih dužina, visokih energija, koji imaju veliku vjerovatnoću da prekinu hemijske veze u polimeru usljed čega može doći do smanjenja elastičnosti i čvrstoće materijala, kao i povećanja kristaliniteta. Najizraženije destruktivne promjene usljed UV zračenja su zabilježene kod poliamida, zatim slijede vuna, pamuk, a najmanje destruktivne promjene primjećene su kod poliestera. UV apsorberi se koriste kao aditivi u polimerima, tako da se destruktivni efekat UV zračenja može kontrolisati [11]. Trenutno se intenzivno radi na razumijevanju efekata UV-Vis zračenja (nedestruktivnog) na polimerne kompozite radi mogućih primjena u oblasti senzora i solarnih ćelija. Iako je veliki broj istraživanja povezan sa razumijevanjem hemijskih promjena u polimerima nastalih usljed UV zračenja, još uvijek nije jasan njegov uticaj na dielektrične osobine polimera i

polimernih kompozita kao što su provodnost i provodne temperaturske koeficijente ( $TCC_G$  i  $TCC_B$ ). Cilj ovog rada je ispitivanje specifičnih površinskih fotodielektričnih osobina poliester tkanine pod standardnim uslovima ( $t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $RH=60\%$ ). Poliester uzorci su namjenski napravljeni, testirani i kondicionirani za ova istraživanja.

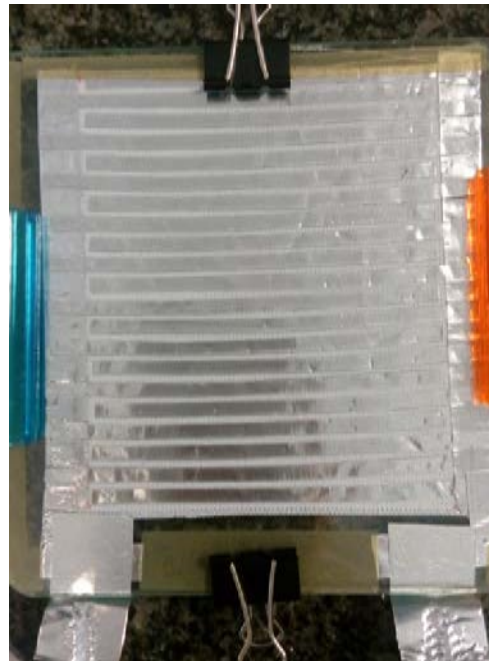
## MATERIJAL I METODE RADA

Materijal korišćen u ovom radu je 100% poliester (PES) platno, debljine 0,155 mm i površinske mase  $163,5\text{ gm}^{-2}$ , namjenski napravljen za ispitivanje površinskih fotodielektričnih osobina.



Slika 1a. Eksperimentalna aparatura za mjerenja AC provodnosti

Figure 1a. The experimental apparatus for the AC conductivity measurements



Slika 1b. Uzorak poliestera pripremljen za mjerenje površinske AC provodnosti

Figure 1b. The experimental setup for the surface AC conductivity measurements of polyester textile sample

Relativna vlažnost i sposobnost zadržavanja vode u uzorku mjereni su pomoću mjernog uređaja Moisture Analyzer HB43 pri standardnim uslovima (temperatura  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 60% relativna vlažnost). Sadržaj vlage u uzorku se prikazuje kao procenat mokre mase, odnosno sadržaj vlage u uzorku MC [%] prema izrazu:

$$MC [\%] = \frac{WW - DW}{WW} \cdot 100\%, \quad (1)$$

gdje je WW masa mokrog uzorka i DW masa suvog uzorka DW.

Sposobnost zadržavanja vode u tkaninama  $W_{ZV}$  (%) se izračunava prema izrazu:

$$W_{ZV} [\%] = \frac{m_C - m_{KL}}{m_{KL}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

gdje je  $m_C$  masa centrifugiranog uzorka i  $m_{KL}$  masa klimatizovanog uzorka.

Za ispitivanje toplotnih svojstva PES tkanine korišćen je uređaj KES F7 Thermo Labo II. Na instrument se direktno očitava vrijednost toplotnog toka  $\Phi$  iz čega se izračunava koeficijent

toplotne provodljivosti  $\lambda$  [ $W/mK$ ] prema izrazu:

$$\lambda = \frac{\phi \cdot d}{A(T_{BT} - T_C)}, \quad (3)$$

gdje je  $A$  površina BT ploče [ $0,0025m^2$ ],  $d$  je debljina materijala [ $m$ ],  $T_{BT}$  je temperatura BT ploče [ $K$ ],  $T_C$  je temperatura okoline [ $K$ ] i  $\phi$  je toplotni fluks [ $W$ ].

Tekstilni materijali dopuštaju veći ili manji protok toplote u okolinu, koji se izražava sa konstantom toplotne otpornosti  $R=d/\lambda$ .

Površinska dielektrična i fotodielektrična svojstva uzoraka mjerena su pomoću LRC mosta Hameg 8118 (Slika 1a) u frekventnom opsegu od 10 Hz do 100 kHz ( $U_0 = 1 V$ ), pri relativnoj vlazi 60%, na sobnoj temperaturi ( $22 \pm 0.3 ^\circ C$ ) i pritisku 850 mbar (85 kPa). Na površinu jedne (gornje) strane uzorka su nanosene elektrode od aluminijumske trake sa provodnim lijepkom u obliku češlja, zatim je uzorak postavljen u sendvič između dvije staklene pločice ( $12 \times 12 \times 0.3 cm$ ) (Slika 1b).

Konduktansa ( $G$ ) i susceptansa ( $B$ ) su mjerene u  $C_p$  modu instrumenta ( $Y = G + iB$ ). U radu smo predstavili specifične vrijednosti realnog dijela,  $G$ , i imaginarnog dijela,  $B$ , površinske AC provodnosti (admitansa), izračunate korištenjem relacije:

$$G \text{ (or } B) = G_{measured} \text{ (or } B_{measured}) \times d/L, \quad (4)$$

gdje je  $L = 180 cm$  dužina elektrode i  $d = 1,8 mm$  rastojanje između elektroda.

Mjerenja su vršena u elektromagnetski zaštićenoj mjernoj ćeliji ( $V = 4 dm^3$ ) sa transparentnim prozorom (0,1 mm PMMA + metalna mrežica). Za osvjetljavanje uzorka korišćena je bijela LED lampa,  $P = 0,007 W \cdot cm^{-2}$  i  $\lambda \geq 405 nm$ , sa malim toplotnim zračenjem. Maksimalno povećanje temperature uzorka u 10 minuta od početka osvjetljavanja je  $0,2 ^\circ C$ .

## REZULTATI I DISKUSIJA

Poliester (PES) tkanina je namjenski napravljena za ispitivanje fotodielektričnih osobina radi potencijalne primjene u oblasti senzora i dizajniranja polimernih solarnih ćelija. U radu smo se fokusirali na ispitivanje kontaktnih relaksacija i foto-indukovanih promjena realnog i imaginarnog dijela AC provodnosti.

Rezultati ispitivanja relativne vlažnosti i sposobnost zadržavanja vode u uzorku prikazana su u Tabeli 1. Rezultati su u dobroj saglasnosti sa literaturnim podacima [12].

Tabela 1. Rezultati mjerenja relativne vlažnosti tkanine i sposobnosti zadržavanja vode

Table 1. The results of measurements of the relative humidity of the polyester fabric and its ability of the water retention

Oznaka tkanine	Relativna vlažnost tkanina $RH_t$ [%]	Sposobnost zadržavanja vode u tkanini $W_{zv}$ [%]
PES	0,65	0,756

Rezultati ispitivanja toplotnih svojstva PES tkanine prikazani su u Tabeli 2. Dobijene vrijednost toplotne provodljivosti pokazuje dobro slaganje sa literaturno dostupnim podacima [13]. Razlike u vrijednostima nastale su uglavnom zbog različitih uslova mjerenja; pritisak, temperatura, vlažnost,



kao i zbog različitih priprema tkanine (način upredanja, debljina vlakna).

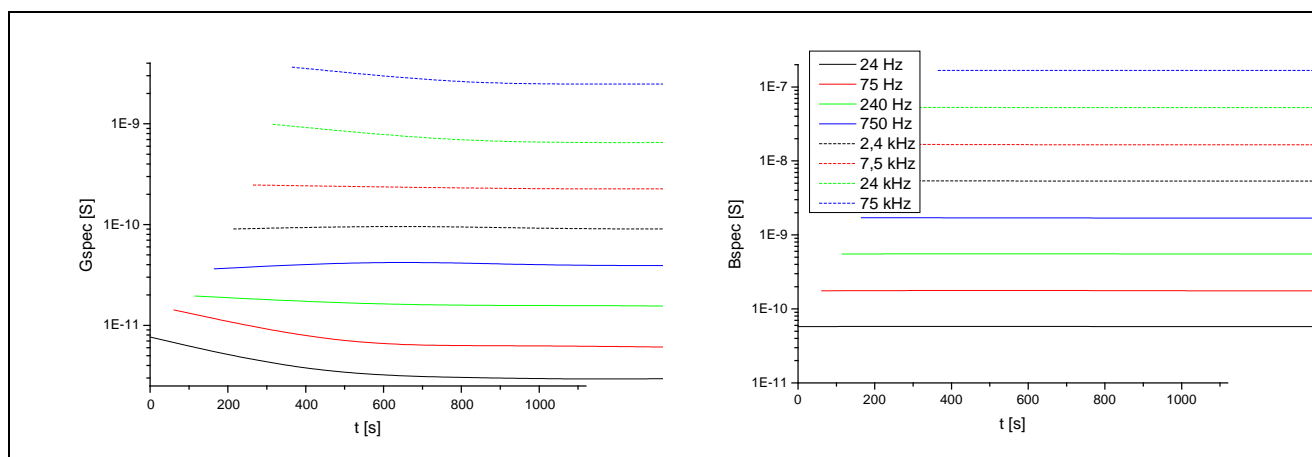
Tabela 2. Toplotna svojstva PES tkanine ispitana na uređaju Thermo Labo II

Table 2. Thermal properties of PES fabrics measured by Thermo Labo II device

Oznaka tkanine	Naziv ispitnog parametra			
	Debljina tkanine $h$ [mm]	Stacionarni toplotni tok $\Phi$ [W]	Koeficijent toplotne provodljivosti $\lambda$ [W/mK]	Konstanta toplotne otpornosti $R$ [m <sup>2</sup> K/W]
PES	0,155	4,058	0,0175	$8,857 \cdot 10^{-3}$

### Dielektrične osobine

Dielektrična i fotodielektrična mjerenja vršena su na uzorku sa elektrodama postavljenim kao na slici 1.b. u frekventnom opsegu od 10 Hz do 100 kHz i na sobnoj temperaturi. Slike 2a. and 2b. prikazuju uticaj frekvencije na specifične površinske dielektrične osobine poliestera u toku vremena, mjerene u mraku. Ove osobine, specifična površinska konduktansa i susceptansa, rastu sa povećanjem frekvencije, što se može objasniti povećanjem međugranične i orijentacione polarizacije [10].



Slika 2a. Relaksacije površinske konduktanse poliestera u toku mjerenja u mraku pri različitim frekvencijama

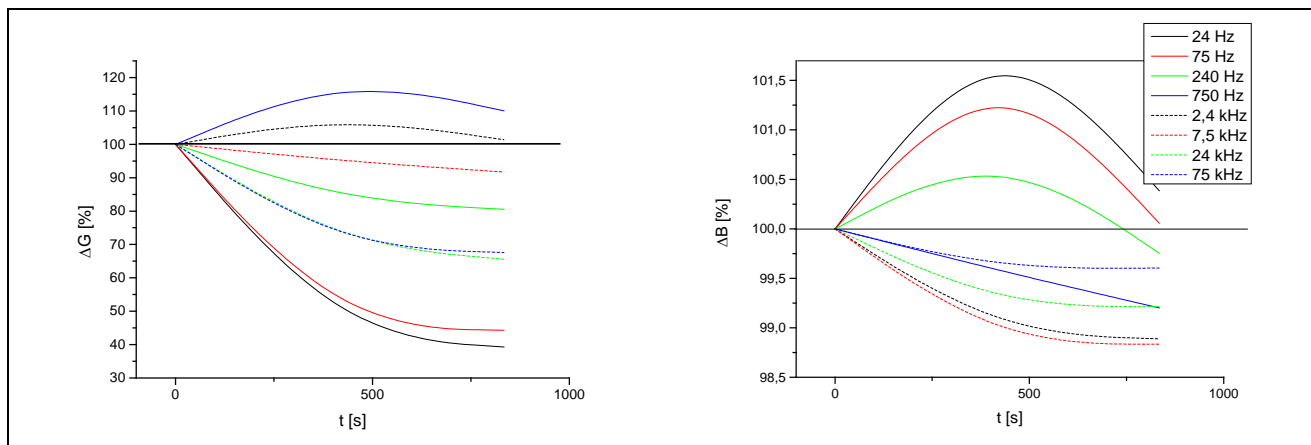
Figure 2a. Relaxation of the surface conductance of the polyester sample during the time in dark at various frequencies.

Slika 2b. Relaksacije površinske susceptanse poliestera u toku mjerenja u mraku pri različitim frekvencijama

Figure 2b. Relaxation of the surface susceptance of the polyester sample during the time in dark at various frequencies.

Na slikama 3a. i 3b. prikazane su relativne promjene specifične površinske konduktanse  $G$  i susceptanse  $B$  u toku 15 minuta mjerenja u mraku u odnosu na početnu vrijednost. Relaksacioni proces u toku vremena pokazuje značajan pad vrijednost  $G$  na svim frekvencijama izuzev 750 Hz i 2,4 kHz na kojima se uočava porast  $G$  do 15%. Relaksacioni procesi se uočavaju i kod specifične površinske susceptanse, mada nisu toliko izraženi. Pad  $B$  se uočava na svim frekvencijama iznad 750 Hz.





Slika 3a. Promjene konduktanse u toku mjerenja u mraku pri različitim frekvencijama za uzorak poliestera.

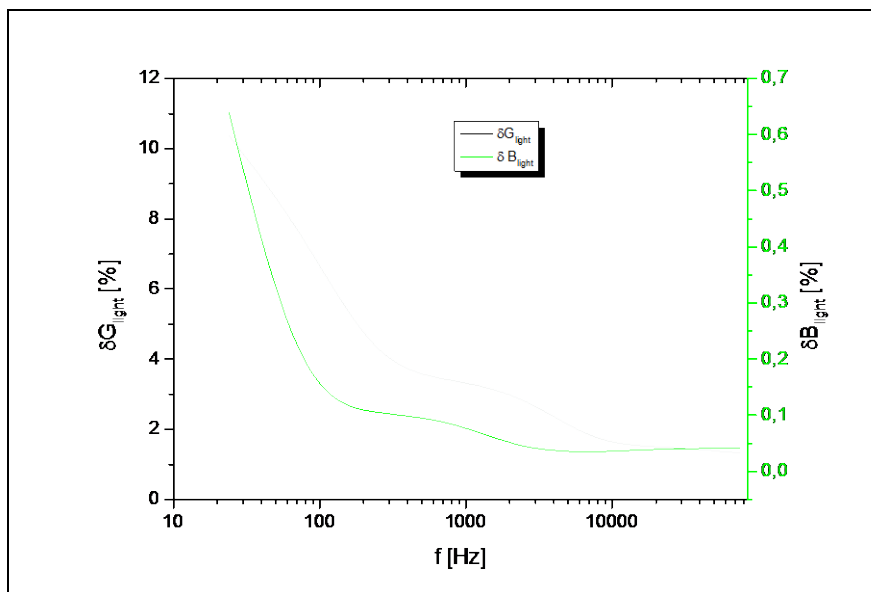
Figure 3a. The changes in conductance during the time in dark at various frequencies for polyester sample. The changes are expressed as percentages relative to the first measured value.

Slika 3b. Promjene susceptanse u toku mjerenja u mraku pri različitim frekvencijama za uzorak poliestera.

Figure 3b. The changes in susceptance during the time in dark at various frequencies for polyester sample. The changes are expressed as percentages relative to the first measured value.

#### Fotodielektrične osobine

U toku UV-Vis zračenja PES uzorka na specifičnu površinsku provodnost utiču tri procesa: zagrijavanje, koje povećava provodnost; lokalno sušenje uzorka zbog zagrijavanja, koje smanjuje provodnost i ne termalna foto-indukovana naelektrisanja koja povećavaju provodnost [14]. Da bi se smanjio uticaj prva dva procesa (zagrijavanje i sušenje) na dielektrični odziv materijala, koristili smo LED lampu male snage sa veoma niskim nivoom radijacije u IC dijelu spektra i uzorke smo postavili između dvije staklene pločice. Staklo ima visok toplotni kapacitet tako da se u bliskom kontaktu sa uzorkom značajno smanjuje efekat sušenja na električnu provodnost u toku zračenja.



Slika 4. Relativne promjene konduktanse i susceptanse indukovanе UV-Vis zračenjem na uzorku poliestera u 15 minuta od početka zračenja pri različitim frekvencijama.

Figure 4. Relative changes in the conductance and susceptance induced by illumination of polyester sample in 15 minute from the beginning of the illumination at various frequencies.

Na slici 4. prikazane su relativne promjene specifične površinske konduktanse i susceptanse indukovane UV-Vis zračenjem PES uzorka u petnaestoj minuti nakon početka osvjetljavanja. Promjene vrijednosti konduktansi i susceptansi su izražene u procentima u odnosu na vrijednosti u mraku prema sljedećim relacijama:

$$\delta G_{light} = 100 \cdot (G_{light} - G_{dark}) / G_{dark}, \quad (3)$$

$$\delta B_{light} = 100 \cdot (B_{light} - B_{dark}) / B_{dark}, \quad (4)$$

Sa slike se vidi da je relativna promjena konduktanse za red veličine veća od relativne promjene susceptanse, kao i da su najveće promjene konduktanse na nižim frekvencijama. Ove promjene se smanjuju sa povećanjem frekvencije. Relativna promjena konduktanse pokazuje značajan pad na nižim frekvencijama, kao i zasićenje na oko 1 kHz. Za frekvencije veće od 1 kHz relativna promjena konduktanse je oko 2%. Relativna promjena specifične površinske susceptanse usljed UV-Vis zračenja je zanemarljiva na višim frekvencijama.

Provodni temperaturski koeficijent (TCC)

Uticaj zagrijavanja uzorka u toku zračenja na promjene specifične konduktanse i susceptanse je obično zanemarljiv. Budući da smo mi mjerili površinske osobine, a proces zagrijavanja pri UV-Vis zračenju je najizraženiji na površini uzorka, ovaj uticaj bi trebalo uzeti u obzir. U tabeli 3. smo prikazali vrijednosti temperaturskih provodnih koeficijenata ( $TCC_G$  i  $TCC_B$ ) u S/K i u %/K. U drugoj koloni su izračunati temperaturski koeficijenti u S/K prema relaciji:

$$TCC_G = \frac{G_2 - G_1}{T_2 - T_1}, \quad (5)$$

U trećoj koloni su izračunati normalizovani temperaturski koeficijenti u %/K prema relaciji:

$$TCC_G = 100 \cdot (G_2 - G_1) / (G_1(T_2 - T_1)), \quad (6)$$

Tabela 3. Provodni temperaturski koeficijenti konduktanse i susceptanse poliestera uzorka pri različitim frekvencijama

Table 3. The temperature coefficients of conductance ( $TCC_G$ ) and susceptance ( $TCC_B$ ) of the polyester sample at various frequencies.

f [Hz]	TCC <sub>G</sub>		TCC <sub>B</sub>	
	[S/K]	[%/K]	[S/K]	[%/K]
<b>24</b>	5,0312E-6	3,21	7,2357E-13	1,25
<b>75</b>	9,306E-6	5,97	1,4792E-14	0,01
<b>240</b>	7,506E-6	4,83	4,0216E-12	0,73
<b>750</b>	5,78E-6	3,73	3,038E-11	1,80
<b>2400</b>	2,4024E-5	5,57	1,20152E-10	2,25
<b>7500</b>	6,894E-6	4,49	3,79343E-10	2,29
<b>24000</b>	7,78E-6	5,10	3,95238E-11	0,08
<b>75000</b>	9,032E-6	5,96	1,71238E-10	0,10

Iz tabele se vidi da se promjene provodnost nastale usljed zagrijavanja uzorka pri UV-Vis zračenju ne mogu zanemariti. Efekat UV-Vis zračenja je dominantan efekat na nižim frekvencijama, tj. provodnost raste usljed UV-Vis zračenja. Na višim frekvencijama do promjene provodnosti dolazi usljed zagrijavanja uzorka, što se može zaključiti na osnovu vrijednosti provodnih temperaturnih koeficijenata prikazanih u tabeli 3.

## ZAKLJUČCI

Poliesterska tkanina, zbog dobre kombinacije električnih, mehaničkih i hemijskih osobina, jednostavne i jeftine pripreme i nabavke, kao i izražene UV-Vis osjetljivosti na površini uzorka predstavlja interesantan materijal za primjenu u oblasti senzora i fotoćelija. U ovom radu je ispitan uticaj UV-Vis zračenja na dielektrične osobine poliestera. Mjerili smo površinske fotodielektrične osobine metodom dielektrične spektroskopije na uzorku sa elektrodama od aluminijumske trake sa provodnim lijepkom koje su postavljene u obliku češlja na cijelu gornju površinu uzorka, kako bi dielektrični odziv bio što veći.

Specifična površinska konduktansa i susceptansa, mjerene u mraku, rastu sa povećanjem frekvencije, što se može objasniti povećanjem međugranične i orijentacione polarizacije.

Kontaktne relaksacije na granici između aluminijumske electrode i uzorka opadaju i do 60% od početne vrednosti oko 10 minuta nakon početka eksperimenta u mraku. Vrijednosti specifične površinske konduktanse i susceptanse rastu u toku UV-VIS zračenja. Provodni temperaturni koeficijent je veoma izražen na višim frekvencijama, tj. ne može se sa tačnošću odvojiti efekat UV-Vis zračenja i temperature na porast provodnosti.

## LITERATURA

- [1] H. A. Rahim, F. Malek, M. F. A. Malek, The Influence of Textile Dielectric Properties in On-body Radio Communication Channel at 2.45 GHz, Progress In Electromagnetics Research Symposium Proceedings, Stockholm, Sweden, 12-15, (2013)
- [2] S. S. Bhattacharya and S.B. Chaudhari, Study on Structural, Mechanical and Functional Properties of Polyester Silica Nanocomposite Fabric, Int. J. Pure Appl. Sci. Technol., 21(1) (2014), pp. 43-52
- [3] K. Bal, V. K. Kothari, Measurement of dielectric properties of textile materials and their applications, Indian Journal of Fibre & Textile Research, Vol.34, (2009)
- [4] D. Pathania and D. Singh, A review on electrical properties of fiber reinforced polymer, International Journal of Theoretical & Applied Science, 1 (2): 34-37 (2009)
- [5] M. M. Shokrieh And A. Bayat, Effects of Ultraviolet Radiation on Mechanical Properties of Glass/Polyester, Composites Journal of COMPOSITE MATERIALS, Vol. 41, No. 20/(2007) DOI: 10.1177/0021998307075441
- [6] Tim Pepper, Polyester Resins, Ashland Chemical Company, Constituent Materials (90-96)
- [7] D. Saravanan, UV protection textile materials, AUTEX Research Journal, Vol. 7, No 1 (2007)
- [8] A. N. Fraga, E. Frulloni, O. de la Osa, J.M. Kenny, A. Vazquez, Relationship between water absorption and dielectric behaviour of natural fibre composite materials, Polymer Testing 25 (2006) 181–187 doi:10.1016/j.polymertesting.2005.11.002
- [9] J. D. Reid, W. H. Lawrence and R. P. Buck, Dielectric properties of an epoxy resin and its composite I. Moisture effects on dipole relaxation, Journal of Applied polymer science, (1986) DOI: 10.1002/app.1986.070310622
- [10] E. Jayamani, s. Hamdan, d R. Rahman and M. K. Bin Bakri, Comparative Study of Dielectric

Properties of Hybrid Natural Fiber Composites, Procedia Engineering 97 536-544 (2014)  
DOI:10.1016/j.proeng.2014.12.280

[11] O. Demirović, A. Tarbuk, A. M. Grancarić, EDA Modified Polyester Fabric for Better UV Protection, 12th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology", TMT 2008, Turkey, (2008)

[12] Mecheels, J: Körper - Klima – Kleidung: Wie funktioniert unsere Kleidung, Schiele & Schon, Berlin, 1998

[13] Morton, W. E., Hearle, J. W. S.: Physical Properties of Textile Fibres. 3<sup>rd</sup> Edition Published by The Textile Institute, Manchester, 1993

[14] L. Csóka, D. Dudić, I. Petronijević, C. Rozsa, K. Halasz, V. Djoković, Photo-induced changes and contact relaxation of the surface AC conductivity of the paper prepared from poly(ethyleneimine)-TiO<sub>2</sub>-anthocyanin modified cellulose fibers, Cellulose (2015) 22:779-788; DOI 10.1007/s10570-014-0537-3

## STUDY OF PHOTODIELECTRICAL PROPERTIES AND TEMPERATURE CONDUCTIVE COEFFICIENTS OF POLYESTER FABRICS

B. Škipina<sup>1\*</sup>, D. Grujić<sup>1</sup>, A.S. Luyt<sup>2</sup>, D. Dudić<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, Vojvode Stepe Stepanovića 73, 78 000 Banja Luka, Bosnia and Herzegovina, blanka.skipina@unibl.rs, dragana.grujic@unibl.rs

<sup>2</sup>Center for Advanced Materials, Qatar University, PO Box 2713, Doha, Qatar, aluyt@qu.edu.qa

<sup>3</sup>Vinča Institute of Nuclear Sciences, University of Belgrade, P.O. Box 522, 11001 Belgrade, Serbia, ddudic@outlook.com

<sup>4</sup>Department of Chemistry, University of the Free State, Private Bag X13, 9866 Phuthaditjhaba, South Africa

In this paper, we report surface dielectric and photodielectric properties of polyester sheet for photo cell application under standard conditions ( $t=22\text{ }^{\circ}\text{C}$  and  $\text{RH}=60\%$ ). At 750 Hz surface dielectric conductance and susceptance of polyester have been found  $2,34 \cdot 10^{-10}\text{ S}$  and  $1,70 \cdot 10^{-9}\text{ S}$  respectively. We were found increase of conductance and susceptance with increasing of frequency. The results showed that there were pronounced contact relaxation effects at interface between alumina electrode and sample, which falls by about 60% from its initial value about 10 min after beginning of the experiment carried out in the dark. Furthermore, the surface dielectric conductance and susceptance of polyester sample increased during UV-Vis radiation. The temperature coefficients of conductance ( $\text{TCC}_G$ ) and susceptance ( $\text{TCC}_B$ ) of the polyester sample at various frequencies were also studied.

Key words: dielectric properties, photodielectric properties, temperature conductive coefficient, polyester fabrics

## UTICAJ RAZLIČITIH VRSTA PREDOBRADE NA MEHANIČKA I ANTIMIKROBNA SVOJSTVA PLETENINA

Naučni rad

Dragana Grujić<sup>\*1</sup>, Aleksandar Savić<sup>1</sup>, Ljiljana Topalić-Trivunović<sup>1</sup>, Maja Čiča<sup>1</sup>, Ljubica Vasiljević<sup>2</sup>, Mitja Kolar<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, e-mail: [dragana.grujic@unibl.rs](mailto:dragana.grujic@unibl.rs),  
[aleksandar.savic@unibl.rs](mailto:aleksandar.savic@unibl.rs), [ljiljana.topalic@unibl.rs](mailto:ljiljana.topalic@unibl.rs), [maja236@hotmail.com](mailto:maja236@hotmail.com)

<sup>2</sup>Univerzitet u Istočnom Sarajevu, Tehnološki fakultet, Zvornik, e-mail: [aco973@gmail.com](mailto:aco973@gmail.com)

<sup>3</sup>Univerza v Ljubljani, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana, e-mail: [Mitja.Kolar@fkkt.uni-lj.si](mailto:Mitja.Kolar@fkkt.uni-lj.si)

U radu je istraživana uticaj različitih vrsta predobrada (vodonik peroksidom ( $H_2O_2$ ) i ozonom) na mehanička i antimikrobna svojstva pletenina obrađenih alkoholnim ekstraktom biljke *Achillea millefolium* L. Testirana mehanička svojstva pletenina prije i nakon obrade  $H_2O_2$  i ozonom su prekidna jačina, prekidno izduženje i gubitak mase. Za istraživanje su korištene dvije pamučne pletenine različitih konstrukcijskih karakteristika, koje su izrađene od iste vrste pređe. Antimikrobna obrada pletenina alkoholnim ekstraktom biljke *Achillea millefolium* L., bez i uz dodatak alginata je vršena metodom iscrpljenja kupatila. Antimikrobno dejstvo obrađenih pletenina, s obzirom na bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*, ispitivano je metodom paralelnih linija (AATCC TM 147). Stepenn bjeline nakon obrade  $H_2O_2$  i ozonom, kao i stepenn obojenja nakon bojenja ekstraktima biljaka određivan je CIELAB metodom. Ustanovljeno je da predobrada ozonom neznatno utiče na mehanička svojstva pletenina. Međutim, predobradom 4 %-tnim  $H_2O_2$  u vremenu od 30 minuta dobijaju se pletenine odgovarajućeg stepena bjeline, uz smanjenje prekidne jačine i izduženja oko 20 %. Ovako obrađene pletenine su nakon obrade alkoholnim ekstraktom biljke *Achillea millefolium* L. pokazale određena antimikrobna dejstva na *Staphylococcus aureus*.

Ključne riječi: pletenine, vodonik peroksid, ozon, antimikrobne obrade, *Staphylococcus aureus*

### UVOD

Jedan od načina sprječavanje rasta mikroorganizama na tekstilu je antimikrobna obrada tekstila. Osim toga, ovaj vid obrade je neophodan da se spriječi naknadna kontaminacija patogenim mikroorganizmima [1]. U ove svrhe obično se koriste rastvori koji tekstilnom proizvodu daju određeni stepenn obojenja, zatim antimikrobna i dezodorirajuća svojstva, UV zaštitu i sl. [2-4]. Zbog činjenice da biološki aktivne materije iz biljaka mogu usporiti ili spriječiti rast mikroorganizama, raste interesovanje za proučavanje njihove primjene u obradi tekstila [5,6]. Mnogi istraživači izučavali su antibakterijska svojstva biljnih ekstrakata, kao i mogućnosti njihove primjene za bojenje tekstila [7-12].

Intenzitet i postojanost boje, kao i druge karakteristike bojenog tekstila, zavise od tipa predobrade i vrste ekstrakta. Za postizanje boljeg vezivanja antimikrobnih komponenti iz ekstrakata ljekovitih biljaka, za pripremu tekstila koriste se različite vrste ekološki prihvatljivih predobrada, kao što su obrade vodonik peroksidom, enzimima, ozonom i plazmom.

Vodonik peroksid ( $H_2O_2$ ) je stekao dominantan položaj kao ekološki neškodljivo sredstvo za izbjeljivanje zbog svestrane primjene i mogućnosti dobijanja na različite načine [13]. Neki autori tvrde da ovom metodom bijeljenja nije moguće u potpunosti ukloniti žutilo [14,15]. Kabir i dr. [15] su istraživali i poredili učinak komercijalnog peroksida za bijeljenje i različitih fluorescentnih avivaža na stepenn bjeline pamučnih tkanina. Oni su pronašli da stepenn bjeline zavisi od strukture

tkanine i raste sa povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  do određene granice (5 g/l), a nakon toga dolazi do značajnog poboljšanja. Pletenine kompaktne strukture (interlock i fajnríp) pokazuju veći stepen bjeline u odnosu na pletenine labave strukture, a prekidna jačina opada sa povećanjem koncentracije  $H_2O_2$  i istovremeno doprinosi povećanju vrijednosti stepena bjeline.

Primjena ozona u obradi tekstila postaje vrlo popularna zbog svojih prednosti [16], ali korištenje postupka ozonizacije za izbjeljivanje pamučnih tkanina je još uvijek vrlo ograničena [17-20]. Razni autori su testirali različite parametre [17-19,21] i zaključili da je efikasnost procesa izbjeljivanja ozonom u funkciji procesnih parametara, kao što su koncentracija ozona, vrijeme tretmana, temperatura, pH i sadržaj vlage. Prabakaran i dr. [17] su pokazali da se povećanjem koncentracije ozona i vremena obrade povećava stepen bjeline i smanjuje jačina bijeljena pamučne tkanine, ali veći uticaj na gubitak jačine ima dužina trajanja obrade. Gubitak jačine kod peroksidom bijeljenih tkanina je veći nego kod ozonom bijeljenih tkanina zbog neselektivne reakcije ozona sa celulozom [17,18,23]. Poredeći svojstva bojenih tkanina, koje su prethodno bijeljene ozonom i peroksidom, pokazalo se da su ona veoma slična [21].

Tekstilni odjevni predmeti u kontaktu sa ljudskom kožom predstavljaju idealnu podlogu za rast i razvoj mikroorganizama (koji uzrokuju pojavu neugodnog mirisa, moguće infekcije kože, nastanak mrlja i smanjenje čvrstoće, odnosno gubitak kvaliteta tekstilnih materijala)[23]. Zbog toksičnih i alergijskih reakcija usljed upotrebe sintetičkih boja, danas se sve više koriste biljnih ekstrakti za bojenje tekstila (najčešće vodeni ili alkoholni ekstrakti), jer su ekološki povoljniji od njih, imaju bolju biorazgradljivost i u principu kompatibilni su sa okolinom.

Mnogi istraživači su izučavali antibakterijska svojstva biljnih ekstrakata, kao i mogućnosti njihove primjene za bojenje tekstila [7-10]. Pletenine obojene alkoholnim ekstraktom u pravilu pokazuju značajnije antimikrobno djelovanje u odnosu na one koje su obojene vodenim ekstraktom [11,24]. Antimikrobno djelovanje je izraženije prema grampozitivnim bakterijama (npr. *Staphylococcus aureus*) naročito nakon obrade plazmom i uz dodatak Glauberove soli [11]. Inhibicija gramnegativnih bakterija (npr. *Escherichia coli*) je slabo ispoljena samo kod nekih tipova obrade [25].

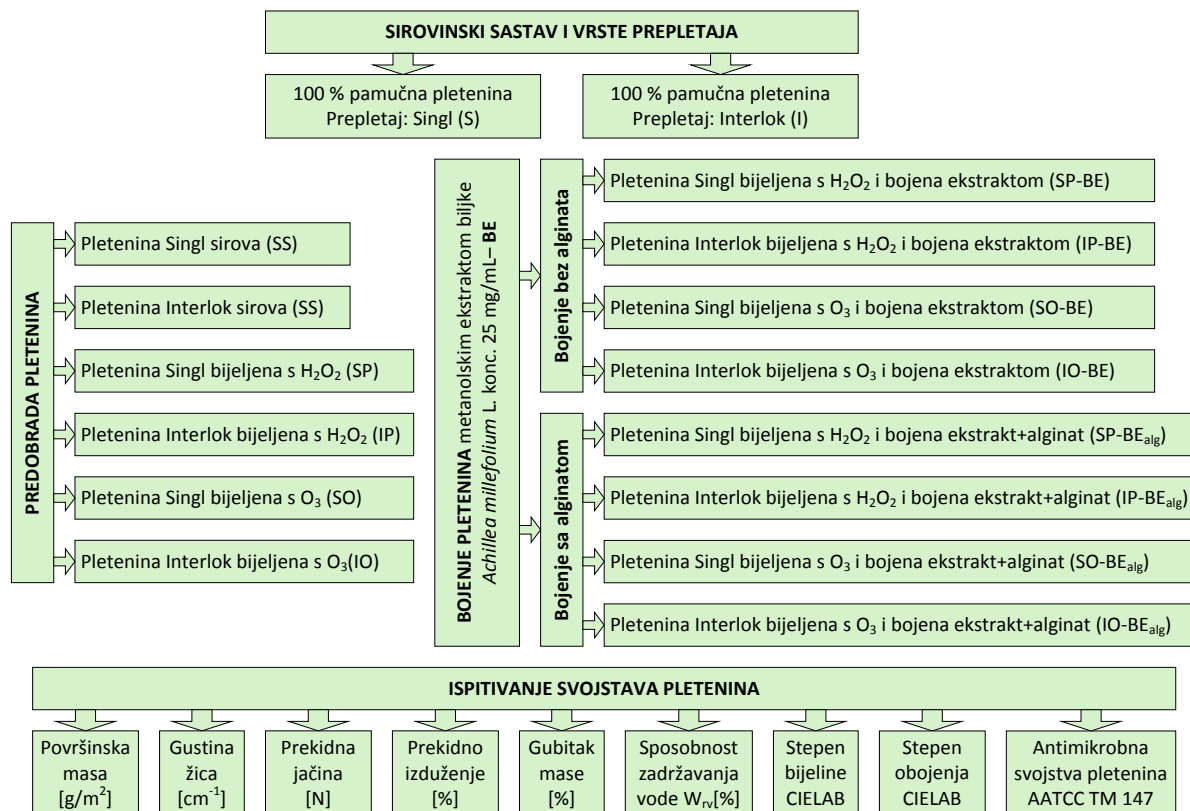
U ovom radu biće prikazan uticaj vrste predobrade (komercijalno bijeljenje  $H_2O_2$  i ekološki prihvatljiva obrada ozonom) na mehanička svojstva i antimikrobna svojstva pletenina s obzirom na bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*, kao i na stepen obojenja antimikrobno obrađenih pletenina 25 %-tnim metanolskim ekstraktom biljke *Achillea millefolium* L.

## MATERIJAL I METODE RADA

Tabela 1. Osnovna svojstva ispitivanih pletenina  
Table 1. The basic properties of the tested knitted fabrics

Oznaka pletenine <i>The sign of knitted fabric</i>	Vrsta prepletaja <i>Type of weaves</i>	Površinska masa [ $g\cdot m^{-2}$ ] <i>Surface mass [<math>g\cdot m^2</math>]</i>	Gustoća [ $cm^{-1}$ ] <i>Density [<math>cm^{-1}</math>]</i>		Sirovinski sastav <i>Raw material composition</i>
			Gv	Gh	
S	singl <i>singl</i>	135	17	13	100 % pamuk <i>100 % cotton</i>
I	interlok <i>interlock</i>	167	14	10	100 % pamuk <i>100 % cotton</i>

Za istraživanje uticaja predobrade na mehanička svojstva pletenina i obrade alkoholnim ekstraktom biljke *Achillea millefolium* L., bez i uz dodatak alginata, na antimikrobna svojstva korištene su dvije vrste pamučnih pletenina. Pletenine su izrađene od iste vrste pređe u različitim prepletajima (osnovna svojstva su prikazana u Tabeli 1), a šematski prikaz toka istraživanja dat je na Slici 1.



Slika 1. Plan istraživanja  
Figure 1. The research plan

### Obrada pletenina vodonik peroksidom

Bijeljenje pletenina 4 % - tnm  $\text{H}_2\text{O}_2$  uz dodatak 10 g/l  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  i 0,3 g/l  $\text{MgSO}_4$  je vršeno 30 minuta na temperaturi 100 °C, pri pH = 10 i uz omjer flote 1:30. Komponente kupatila se posebno rastvore u manjoj količini vode i zatim pomiješaju uz dodatak tvrde vode do potrebne zapremine. Nakon toga se doda uzorak pletenine, podesi pH-vrijednost kupatila, kupatilo se zagrije do odgovarajuće temperature i uzorak obrađuje 30 minuta. Nakon obrade uzorci se ispiraju vrućom vodom (80 °C) i hladnom vodom, neutrališu sa 1 % - tnm rastvorom HCl i ponovo ispiraju destilovanom vodom, do gubitka alkalne reakcije na lakmus papir. Uzorci se zatim cijede i suše na 105 °C do konstantne mase. Prije i poslije obrade mjerena je masa pletenina, kako bi se odredio gubitak mase.

### Obrada pletenina ozonom

U čašu sa vodom i difuzorom se stave uzorci pletenine, koji se žele tretirati ozonom, tako da oni budu potpuno uronjeni u vodu, a iznad difuzora kako bi ozon prolazio preko istih. Uključi se OzoneMax ozonizator i pomoću funkcijskih tipki UP ili DOWN odabere funkcija *Sterilization* (sterilizacija u vremenu od 10 min, gdje je koncentracija ozona 56 mg/l). Postupak je ponavljen, tako da je ukupno vrijeme obrade ozonom iznosilo 20 minuta. Nakon obrade uzorci se cijede i suše na 105 °C do konstantne mase. Prije i poslije obrade mjeri se masa pletenina, kako bi se odredio gubitak mase pletenina.

## Antimikrobno bojenje pletenina

### 1. Bojenje bez alginata

Prije obrade se izvrši vaganje uzorka pletenine (30 x 30 cm) i na osnovu toga se određuje količina potrebnog rastvora za bojenje (omjer flote 1:20). U laboratorijsku čašu od 1 l se sipa metanolski rastvor za bojenje radne koncentracije 25 mg/mL i zatim se dodaje limunska kiselina i uzorak pletenine. Vodeno kupatilo se zagrije do odgovarajuće temperature (45 °C) i uzorak obrađuje 60 minuta. Nakon završene obrade uzorci se u sušioniku suše 30 min na temperaturi 40 °C.

### 2. Bojenje sa alginatom

Na osnovu polazne mase uzorka pletenine se odredi potrebna količina destilovane vode (omjer flote 1:40) za pripremu rastvora Na-alginata, uz dodatak limunske kiseline. Rastvaranje Na-alginata se izvodilo na temperaturi do 80 °C. U laboratorijsku čašu u kojoj je rastvoren Na-alginat se dodaje rastvorena limunska kiselina i uzorak pletenine, prethodno obrađen u metanolskom ekstraktu biljke *A. milefolium* L. konc. 25 mg/mL Tako pripremljen uzorak se u vodenom kupatilu zagrijanom na temperaturu 45 °C obrađuje 20 minuta. Nakon završene obrade uzorci se u sušioniku suše 30 minuta na temperaturi 40 °C.

## Ispitivanje prekidne jačine i izduženja pletenina i sposobnosti zadržavanja vode

Postupak ispitivanja prekidne jačine i izduženja pletenina je utvrđen standardom SRBS F.S2.017, koji je u skladu sa ISO 13934-1 [28], dok je određivanje sposobnosti zadržavanja vode u tkaninama  $W_{rv}$  obavljeno prema standardu DIN 53 814 [27].

## Određivanje razlike boje

Određivanje razlike boje temelji se na određivanju razlika u koordinatama u prostoru boja ( $\Delta L^*$ ,  $\Delta a^*$ ,  $\Delta b^*$ ) [28, 29]. CIE  $L^*$   $a^*$   $b^*$  ( $L^*$  sjajnost boje,  $a^*$  i  $b^*$  koordinate) određene su pomoću difuznog spektrofotometra Konica Minolta CM-2600d (osvjetljenje D65, standardni posmatrač 10°, mjerna geometrija d:8°, mjerni otvor 8 mm). Sva mjerenja vršena su pet puta, a kao rezultati mjerenja korištene su vrijednosti koje odgovaraju aritmetičkoj sredini serije mjerenja. Razlika boje se izražava u obliku broja ( $\Delta E$ ), matematički se definiše preko jednačine (1):

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}} \quad (1)$$

U Tabeli 2. je opisno predstavljena vizuelna razlika između dvije boje [30].

Tabela 2. Vizualna razlika između dvije boje

Table 2. Visual difference between two colors

$\Delta E$ između 0 i 1 <i><math>\Delta E</math> between 0 and 1</i>	Generalno, razlika se ne može primjetiti <i>Generally, difference cannot be noticed</i>
$\Delta E$ između 1 i 2 <i><math>\Delta E</math> between 1 and 2</i>	Mala razlika u boji, vidljiva za "istrenirano" oko <i>Small color difference, visible to "trained" eye</i>
$\Delta E$ između 2 i 3,5 <i><math>\Delta E</math> between 2 and 3,5</i>	Srednja razlika u boji, vidljiva za "neutrenirano" oko <i>Medium color difference, visible to "untrained" eye</i>
$\Delta E$ između 3,5 i 5 <i><math>\Delta E</math> between 3,5 and 5</i>	Očigledna razlika u boji <i>Obvious color difference</i>
$\Delta E$ iznad 5 <i><math>\Delta E</math> above 5</i>	Ogromna razlika u boji <i>Massive color difference</i>

## Ispitivanje antimikrobnih svojstava pletenina



Ispitivanje antimikrobnog dejstva metanolskog ekstrakta biljke *A. millefolium* L. konc. 25 mg/mL, na obrađenim uzorcima pletenina, s obzirom na bakterije *Escherichia coli* i *Staphylococcus aureus*, je vršeno metodom paralelnih linija (AATCC TM 147) [31]. Radna koncentracija navedenih bakterijskih vrsta bila je 0,5McFarland standarda.

## REZULTATI I DISKUSIJA

U Tabeli 2. su za pleteninu singl prikazani rezultati ispitivanja uticaja procesa predobrade na mehanička svojstva pletenine, odnosno uticaj koncentracije  $H_2O_2$  i  $O_3$ , kao i vremena trajanja procesa predobrade, na prekidnu jačinu i izduženje pletenine. Uticaj vrste predobrade na mehanička svojstva pletenina je određivan i mjerenjem mase uzoraka pletenina, prije i nakon obrade, te izračunavanjem parametra gubitak mase, Tab. 3.

Tabela 2. Uticaj vrste predobrade na mehanička svojstva pletenina

Table 2. The influence of the type pretreatment on the mechanical properties knitted fabrics

Mehanička svojstva pletenina <i>The mechanical properties of knitted fabrics</i>	Vrsta predobrade pletenine <i>The type of pretreatment of knitted fabrics</i>			
	Sirova <i>Raw</i>	Obrada 60 min s 2 % -tnim $H_2O_2$ <i>Pretreatment 60 min. with 2 % <math>H_2O_2</math></i>	Obrada 30 min s 4 % -tnim $H_2O_2$ <i>Pretreatment 30 min. with 4 % <math>H_2O_2</math></i>	Obrada 20 min s $O_3$ (112 mg/l) <i>Pretreatment 20 min. with <math>O_3</math> (112 mg/l)</i>
Prekidna jačina (N) <i>Breaking strength (N)</i>	103,01	78,48	83,38	102
Prekidno izduženje (%) <i>Breaking elongation (%)</i>	78	74	64	76

Nakon izvršenih predobrada, a na osnovu rezultata prikazanih u Tab. 2., ustanovljeno je da se prekidna jačina i izduženje kod obrade ozonom neznatno mijenjaju, dok kod obrade  $H_2O_2$  dolazi do pada jačine i izduženja. Veći stepen bjeline, a manji uticaj na mehanička svojstva, je postignut pri obradi 4 % -tnim  $H_2O_2$  u vremenu od 30 minuta.

Tabela 3. Uticaj vrste predobrade na gubitak mase

Table 3. The influence of the pretreatment on loss of mass

Vrsta pletenine <i>The type of knitted fabrics</i>	Gubitak mase (%) <i>Loss of mass (%)</i>	
	Obrada 30 min sa 4 % -tnim $H_2O_2$ <i>Pretreatment 30 min with 4 % <math>H_2O_2</math></i>	Obrada 20 min sa $O_3$ (112 mg/l) <i>Pretreatment 20 min with <math>O_3</math> (112 mg/l)</i>
Singl (S) <i>Singl (S)</i>	5,37	4,66
Interlok (I) <i>Interlock (I)</i>	5,59	5,00

Tabela 4. Rezultati ispitivanja sposobnosti zadržavanja vode (Wrv)

Table 4. The results of testing of water retention value (Wrv)

Ispitivano svojstvo <i>Tested parameter</i>	Vrsta obrade <i>The type of treatment</i>									
	SS	IS	SP	IP	SO	IO	SP-BE	IP-BE	SO-BE	IO-BE
$W_{rv}$ (%)	35,57	34,55	34,95	32,55	33,26	31,27	67,73	64,06	56,19	62,81

Na osnovu rezultata ispitivanja, Tab. 3., može se vidjeti da je gubitak mase nešto veći kod pletenina

obrađenih  $H_2O_2$ , nego sa ozonom, što potvrđuju i izmjerene vrijednosti prekidne jačine i izduženja. Takođe se, na osnovu dobijenih vrijednosti za gubitak mase, može zaključiti da nije došlo do značajnog narušavanja strukture obrađivanih pletenina. Uticaj vrste predobrade i načina obrade pletenina alkoholnim (metanolskim) ekstraktom biljke *A. millefolium* L. konc. 25 mg/mL na sposobnost zadržavanja vode ( $W_{rv}$ ), prikazan je u Tab. 4, a vrijednosti razlike boje za različito bijeljene i antimikrobno obrađene pletenine prikazane su u Tab. 5-7. Iz rezultata ispitivanja sposobnosti zadržavanja vode ( $W_{rv}$ ), Tab. 4., može se vidjeti da su se vrijednosti za  $W_{rv}$  malo smanjile (od 0,62 % za pleteninu Singl nakon obrade  $H_2O_2$  do 3,28 % za pleteninu Interlok nakon obrade ozonom). Međutim, kod pletenina obrađenih metanolskim ekstraktom biljke *A. millefolium* L. vrijednost za parameta  $W_{rv}$  se skoro udvostručila. Ovako veliko povećanje sposobnosti zadržavanja vode je rezultat upotrebe Na-alginata, koji je karakterističan po velikoj moći upijanja vode, u procesu bojenja metanolskim ekstraktom.

Tabela 5. Razlika boje različito obrađenih pletenina  
Table 5. The color difference of variously treated knitted fabrics

Vrsta obrade The type of treatment	L	a	b	$\Delta E$	Vrsta obrade The type of treatment	L	a	b	$\Delta E$
SS	87,52	0,848	11,94	/	IS	88,87	0,926	12,14	/
SP	94,13	-0,104	2,304	11,72	IP	94,82	-0,158	2,402	11,47
SO	88,87	0,898	11,20	1,537	IO	88,78	1,160	12,64	0,561
SP-BE	81,46	-3,120	20,02	10,86	IP-BE	83,90	0,166	21,27	10,42
SO-BE	84,27	0,496	17,60	6,540	IO-BE	82,17	0,523	19,55	9,995
SP	94,13	-0,104	2,304	/	IP	94,82	-0,158	2,402	/
SP-BE	81,46	-3,120	20,02	21,99	IP-BE	83,90	0,166	21,27	21,80
SO	88,87	0,898	11,20	/	IO	88,78	1,160	12,64	/
SO-BE	84,27	0,496	17,60	7,890	IO-BE	82,17	0,523	19,55	9,579

Rezultati ispitivanja razlike boje ( $\Delta E$ ), Tab 5., između sirovih pletenina i pletenina bijeljenih  $H_2O_2$  pokazuju da je vrijednost  $\Delta E = 11$ , što nam govori da je postignut značajan stepen bjeline, dok se vrijednosti za  $\Delta E$  kod sirovih pletenina i pletenina obrađenih ozonom kreću od 0,561 (što nije vidljivo za ljudsko oko) za pleteninu Interlok do 1,537 za pleteninu Singl, što je vidljivo samo za istrenirano ljudsko oko [30]. Takođe se može vidjeti da se vrijednosti za razliku boje između pletenina bijeljenih  $H_2O_2$  i bojenih alkoholnim ekstraktom biljke *A. millefolium* L. približno jednake ( $\Delta E \approx 22$ ) za obe pletenine, dok je vrijednost za  $\Delta E$  između pletenina obrađenih ozonom i bojenih ekstraktom znatno niža i kreće se od 7,89 za pleteninu Singl do 9,579 za pleteninu Interlok.

Tabela 6. Razlika boje između bijeljenih pletenina Singl i Interlok  
Table 6. The color difference between bleached knitted fabrics Singl and Interlock

Vrsta pletenine The type of knitted fabrics	Predobrada Pretreatment											
	Sirova pletenina Raw				Bijeljenje $H_2O_2$ (P) Bleached with $H_2O_2$ (P)				Bijeljenje $O_3$ (O) Bleached with $O_3$ (O)			
	L	a	b	$\Delta E$	L	a	b	$\Delta E$	L	a	b	$\Delta E$
Singl Singl	87,52	0,848	11,94	/	94,13	-0,104	2,304	/	88,87	0,898	11,20	/
Interlok Interlock	88,87	0,926	12,14	1,368	94,82	-0,158	2,402	0,699	88,78	1,160	12,64	1,466

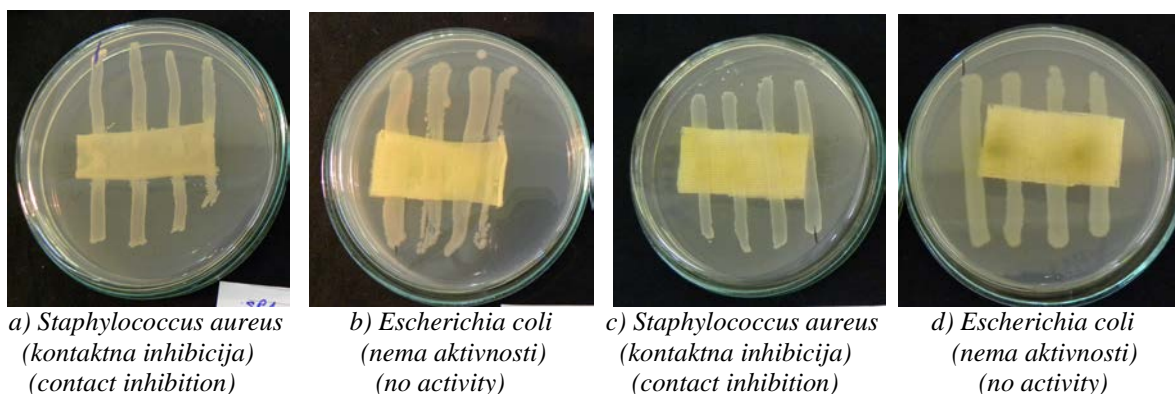
U Tab. 6. su prikazani rezultati  $\Delta E$  između pletenina Singl i Interlok za sirove, bijeljene  $H_2O_2$  i obrađene sa  $O_3$ , gdje se može vidjeti da su razlike u boji nevidljive za ljudsko oko (kod pletenina bijeljenih  $H_2O_2$ ) ili veoma male za sirove pletenine ili pletenine obrađene sa  $O_3$ .

Tabela 7. Razlika boje između bojenih pletenina Singl i Interlok  
Table 7. The color difference between colored knitted fabrics Singl and Interlok

Vrsta pletenine <i>The type of knitted fabrics</i>	Obrada <i>Treatment</i>							
	bijeljenje $H_2O_2$ (P) + bojenje ekstraktom (BE) <i>Bleached with <math>H_2O_2</math> (P)+dyed with extract (BE)</i>				bijeljenje $O_3$ (O) + bojenje ekstraktom (BE) <i>Bleached with <math>O_3</math> (O)+ dyed with extract (BE)</i>			
	L	a	b	$\Delta E$	L	a	b	$\Delta E$
Singl <i>Singl</i>	81,46	-3,120	20,02	/	84,27	0,496	17,60	/
Interlok <i>Interlock</i>	83,90	0,166	21,27	4,270	82,17	0,523	19,55	2,500

Rezultati ispitivanja razlike boje između bojenih pletenina Singl i Interlok, Tab. 7., pokazuju da je razlika boje  $\Delta E = 2,50$  između bojenih pletenina koje su prethodno obrađene ozonom, dok za bojene pletenine, koje su prethodno bijeljene  $H_2O_2$ , ta vrijednost iznosi 4,27. Ove vrijednosti za  $\Delta E$  se ubrajaju u srednje (2,2) i očigledne razlike u boji (4,27).

Rezultati ispitivanja antimikrobnih svojstava pletenina obrađenih 25 %-tnim metanolskim ekstraktom biljke *A. millefolium* L. su pokazali da pletenine prethodno obrađene ozonom nemaju antimikrobno dejstvo prema navedenim bakterijama. Međutim, kod pletenina obrađenih ekstraktom biljke *A. millefolium* L., koje su prethodno obrađene  $H_2O_2$ , uočena je određena antimikrobna aktivnost u vidu kontaktne inhibicije na bakteriju *Staphylococcus aureus*, što se može vidjeti na Sl. 2.



Slika 2. Ispitivanje antimikrobnog dejstva bojene pletenine SP-BE (a,b) i pletenine IP-BE (c,d)  
Figure 2. Examination of antimicrobial activity of dyed knitted fabric SP-BE (a,b) and knitted fabric IP-BE (c,d)

S obzirom da je obrada pletenina izvođena sa 25 %-tnim metanolskim ekstraktom biljke *A. millefolium* L., što se prilikom primjene ekstrakta ljekovitih biljaka u antimikrobnoj obradi tekstila smatra dosta niska koncentracija, utoliko je uočena kontaktna inhibicija kod pletenina SP-BE i IP-BE značajnija. Pamučna vlakna, pored celuloze (88-96 %) sadrže i prateće supstance (proteine, neorganske soli, pektine i dr.) [32]. Žućkasto ili braon obojenje pamučnih vlakana se odnosi na protoplazmatske ostatske proteina i pigmenata flavona iz cvijeta pamuka [33], a obrada ozonom nije uklonila žućkasto obojenje. S obzirom da pamučne pletenine obojene ekstraktom, koje su prethodno obrađene ozonom, nisu pokazale antimikrobnu aktivnost, pretpostavka je da obrada ozonom nije uklonila prateće supstance i samim tim je onemogućeno vezivanje antimikrobnih komponenti

ekstrakta.

## ZAKLJUČCI

- Prekidna jačina i izduženje pletenina kod obrade ozonom se neznatno mijenja, dok kod obrade  $H_2O_2$  dolazi do smanjenja jačine i izduženja za 20 %. Zadovoljavajući stepen bjeline, sa malim uticajem na mehanička svojstva, je postignut pri obradi 4 %-tnim  $H_2O_2$  u vremenu od 30 minuta.
- Kod pletenina obrađenih metanolskim ekstraktom biljke *A. millefolium* L. vrijednost za parameta  $W_{rv}$  se, u odnosu na sirove i bijeljene pletenine, skoro udvostručila. Ovako veliko povećanje sposobnosti zadržavanja vode je rezultat upotrebe Na-alginata u procesu bojenja.
- Rezultati ispitivanja razlike boje ( $\Delta E$ ) između sirovih pletenina i pletenina bijeljenih  $H_2O_2$  pokazuju da je vrijednost  $\Delta E = 11$ , što nam govori da je postignut značajan stepen bjeline, dok se vrijednosti za  $\Delta E$  između sirovih pletenina i pletenina obrađenih ozonom kreću od 0,561 (što nije vidljivo za ljudsko oko) za pleteninu Interlok do 1,537 za pleteninu Singl, što je vidljivo samo za istrenirano ljudsko oko.
- Kod pletenina obrađenih 25 %-tnim metanolskim ekstraktom biljke *A. millefolium* L., koje su prethodno obrađene  $H_2O_2$ , uočena je određena antimikrobna aktivnost u vidu kontaktne inhibicije na bakteriju *Staphylococcus aureus*.
- Pamučne pletenine obrađene metanolskim ekstraktom biljke *A. millefolium* L., koje su prethodno obrađene ozonom, nisu pokazale antimikrobnu aktivnost s obzirom na bakterije *Staphylococcus aureus* i *Escherichia coli*. Efekat obrade ozonom bi se mogao poboljšati povećanjem koncentracije ozona i produžavanjem vremena obrade.

## Zahvalnost

Istraživanja su podržana od strane Ministarstva nauke i tehnologije Republike Srpske kroz projekte: "Research of effects of high performance textiles on comfort of sportswear" (19/06-020/961-12/13) i "Modifikacija površine tekstila plazmom i ozonom u cilju boljeg vezivanja antimikrobnih sredstava postupkom štampanja" (19/06-020/961-35/15).

## LITERATURA

- [1] Ramachandran, T., K. Rajendrakumar, R. Rajendran: Antimicrobial textiles-An Overview. Journal of the Institution of Engineers (India), Part TX: Textile Engineering Division, **84** (2) (2004): 42—47.
- [2] Ali, S.I.: Revival of natural dyes in Asia. Journal of the Society of Dyers and Colourists, **109** (1993) 13–14.
- [3] Parac-Osterman, Đ., B. Karaman, A. Horvat, M. Pervan: Bojadisanje vune prirodnim bojilima u svjetlu etnografske baštine Like. Tekstil, **50** (7) (2001) 339–344.
- [4] Grujić D., A. Savić, Lj. Topalić-Trivunović, S. Janjić, S. Jevšnik, D. Jokanović: Istraživanje uticaja sirovinskog sastava i načina obrade tkanina na njihova antibakterijska svojstva, X Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, zbornik radova, Banja Luka, 2013., str. 398–409.
- [5] Joshi, M.S, S.W. Ali, R. Purwar, S. Rajendran: Ecofriendly antimicrobial finishing of textiles using bioactive agents based on natural products. Indian Journal of Fibre & Textile Research, **34** (2009) 295–304.
- [6] Gouveia, C. I.: Nanobiotechnology: A new strategy to develop non-toxic antimicrobial textiles. Current Research, Technology and education Topics in Applied Microbiology and Microbial

Biotechnology, (2010) 407–414.

- [7] Ashis Kumaramanta, S., A. Priti: Application of natural dyes on textiles. *Indian Journal of Fibre&Textile Research*, **34** (2009) 384–399.
- [8] Yousufi, K.M.: To study antibacterial activity of *Allium sativum*, *Zingiber officinale* and *Allium cepa* by Kirby-Bauer method. *IOSR Journal of Pharmacy and Biological Science*, **4** (5) (2012) 6–8.
- [9] Sathianarayanan M. P., N.V. Bhat, S.S. Kokate, V.E. Waluny: Antibacterial finish for cotton fabric from herbal products. *Indian Journal of Fibre&Textile Research*, **35** (2010) 50–58.
- [10] Mingbo, M., L. Rongxia, D. Yangyang, T. Zhirong, Z. Wenlong: Analysis of antibacterial properties of naturally colored cottons. *Textile Research Journal*, **83** (5) 2013 462–470.
- [11] Grujić, D., A. Savić, Lj. Topalić-Trivunović, S. Matoš, D. Jakanović, M. Gorjanc: The influence of plasma pretreatment and procesing with herbal extracts of *Achillea millefolium* L. on antimicrobial properties of knitted fabrics, Contemporary materials, Scientific conference, Academy of Science and Arts of the Republic of Srpska, Book 24, Banja Luka, Dec 2014, str.543-561.
- [12] Gorjanc, M., A. Savić, Lj. Topalić-Trivunović, M. Mozetič, R. Zaplotnik, A. Vesel, D. Grujić: Dyeing of plasma treated cotton and bamboo rayon with *Fallopia japonica* extract. *Cellulose*, **23** (3) (2016) 2221-2228.
- [13] Karmakar, S.: *Textile Science and Technology, Chemical Technology in the Pre-Treatment Processes of Textiles*, Elsevier, New York (1999).
- [14] Miljković, M. N., M.M. Purenović, M.K. Novaković, S.S. Randelović: Influence of the fluorescent brightener Periblanco BA on the degree ofwhiteness of the knitted cotton fabric. *Hemijaska industrija*, 65(1) (2011) 61-66.
- [15] Kabir, F.S.M., I.M. Iqbal, P.P. Sikdar, M.M. Rahman, S. Akhter: Optimization of parameters of cotton fabric whiteness. *European Scientific Journal*, **10** (36)(2014) 200-210
- [16] Eren, H.: Simultaneous afterclearing and decolorization by ozonation after disperse dyeing of polyester. *Coloration Technology*, **123** (2007) 224–229.
- [17] Prabakaran, M., R.C. Nayar, N.S. Kumar, J.V. Rao: A study on the advanced oxidation of a cotton fabric by ozone. *Coloration Technology*, **116** (3) (2000) 83-86.
- [18] Perincek, S.D., K. Duran, E.A. Korlu, I.M. Bahtiyari: An investigation in the use of Ozone gas in the bleaching of cotton fabrics. *Ozone: Science & Engineering* **29**(5) (2007) 325–333.
- [19] Eren, H.A., D. Ozturk: The evaluation of ozonation as an environmentally friendly alternative for cotton preparation. *Textile Research Journal* **81**(5) (2011) 512-519.
- [20] Arooj, F., N. Ahmad, N.M. Chaudry: A Pilot-Scale Application of Ozone to Bleach Raw Cotton Fabric Using Various Additives. *Ozone: Science & Engineering* **37** (3) (2014) 203-215.
- [21] Prabakaran, M., J.V. Rao: Study on Ozone bleaching of cotton fabric process optimization, dyeing and finishing properties. *Coloration Technology*, **117** (2) (2001) 98–103.
- [22] Prabakaran, M., J.V. Rao: Combined desizing, scouring and bleaching of cotton using Ozone. *Indian Journal of Fibre & Textile Research*, **28** (2003) 437–443.
- [23] T. Volkmar Bartels, *Physiological comfort of biofunctional textiles*, Karger, Basel (2006) pp. 51-66.
- [24] Grujić D., A. Savić, Lj. Topalić-Trivunović, S. Jevšnik, T. Rijavec, M. Gorjanc: The influence of plasma pretreatment on the structure and antimicrobial properties of knitted fabrics treated with herbal extracts. *ACC Journal*, **21** (1) (2015) 30-42.
- [25] Grujić, D., A. Savić, Lj. Topalić-Trivunović, S. Janjić, M. Čiča, M. Stančić, M. Gorjanc: The influence of mordant usage in dyeing of knitted fabrics with plant extracts on its degree of coloration. *Zaštita materijala* **56** (3) (2015c) 304-314.
- [26] ISO 13934-1: Textiles - Tensile properties of fabrics - Part 1: Determination of maximum force and elongation at maximum force using the strip method, (2013).
- [27] DIN 53814: Bestimmung des wasserrückhaltevermögens von Fasern und

Fadenabschnitten, (1997).

- [28] Kočevar, N. T.: Kolorimetrijska analiza i vizuelna ocjena boja na dvobojnoj tkanini. Tekstil, **55** (3) (2006) 127-134.
- [29] Majnarić, I., S. Bolanča, K. Golubović: Neke karakteristike transfernih folija načinjenih tehnikom mlaza tinte te njihov utjecaj na kvalitetu otisaka na pamučnoj tkanini. Tekstil, **59** (10) (2010) 456-462.
- [30] Novaković, D., I. Karlović, Ž. Pavlović and Č. Pešterac: Reprodukciona tehnika- praktikum za vežbe, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad (2009) p. 86.
- [31] AATCC 147: Antimicrobial Activity Assessment of Textile Materials: Parallel Streak Method from American Association of Textile Chemists and Colorists, (2004).
- [32] Lewin, M. and H. Mark: Cotton Fiber Chemistry and Technology, Chemical Composition of Cotton, Taylor & Francis, London (2007).
- [33] Brushwood, D.: Noncellulosic constituents on raw cotton and their relationship to fiber physical properties. Textile Research Journal, 73 (2003) 912–916.

## THE INFLUENCE OF DIFFERENT TYPES OF PRETREATMENT ON MECHANICAL AND ANTIMICROBIAL PROPERTIES OF KNITTED FABRICS

In this paper the influence of different types of pretreatment (with hydrogen peroxide (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) and ozone) on the mechanical and antimicrobial properties of knitted fabrics treated with alcoholic extract of *Achillea millefolium* L. was examined. Breaking strength, elongation at break and loss weight of knitted fabrics before and after treatment with ozone and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> are the mechanical properties were also tested. Two cotton knitted fabrics with various structural characteristics were used and made from the same type of yarn. Antimicrobial treatment of knitted fabrics with alcoholic extract of *Achillea millefolium* L., with or without the addition of alginate was investigated by using the bath exhaustion method. Antimicrobial properties of knitted fabrics treated with alcoholic extracts were tested on bacteria *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* by using parallel streaking method (AATCC TM 147-2004). The degree of whiteness after processing with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and ozone, and the degree of coloration after dyeing with plant extracts was determined using CIELAB method.

It was found that the ozone pretreatment did not appreciably affect the mechanical properties of the knitted fabrics. However, pretreatment with 4% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> for 30 min obtained an appropriate degree of whiteness of knitted fabrics, with a reduction in breaking strength and elongation for about 20%. Such pretreated knitted fabrics after processing with alcoholic extract of the plant *Achillea millefolium* L. proved certain antimicrobial effect against *Staphylococcus aureus*.

Key words: knitted fabrics, hydrogen peroxide, ozone, antimicrobial treatments, *Staphylococcus aureus*

## UPOTREBA DOMAĆE VUNE ZA UKLANJANJE OTPADNIH MOTORNIH ULJA IZ VODE

**Naučni rad**

Svjetlana Janjić<sup>1\*</sup>, Tatjana Botić<sup>1</sup>, Tatjana Rijavec<sup>2</sup>, Ivana Dojčinović<sup>1</sup>, Vesna Ivanović<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, Republika Srpska

<sup>2</sup>Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Slovenia

\*svjetlana.janjic@unibl.rs

Na području Republike Srpske nema organizovanog prikupljanja i industrijske prerade ovčije vune. Posljednjih godina, vuna se najvećim dijelom skladišti u neuslovne prostorije ili odlaže kao otpad na „divlje“ deponije, što pored ostalog predstavlja i veliki ekološki problem. S druge strane, otpadna motorna ulja predstavljaju jedan od najvećih problema u oblasti zagađenja vode i zemljišta.

Cilj ovog rada je bio da se ispita mogućnost upotrebe domaće vune za sorpciju otpadnih motornih ulja iz vode i pronađe jedno od rješenja za njenu upotrebu.

Uzorci vune su pripremljeni za sorpciju tako što je vuna oprana pri različitim uslovima pranja i određene njene osnovne fizičko-hemijske karakteristike: sadržaj vlage, sadržaj primjesa rastvorljivih u etanolu, sadržaj biljnih čestica i ostalih materija nerastvorljivih u natrijum-hidroksidu i sadržaj pepela. Nakon toga je ispitana efikasnost vune kao sorpcionog sredstva i uticaj uslova pranja na sorpcioni kapacitet vune.

Rezultati su pokazali da vuna može da posluži kao efikasno sredstvo za vrlo jednostavan način uklanjanja motornog ulja sa površine vode.

Ključne riječi: vuna, otpadna ulja, kapacitet sorpcije

### UVOD

Očuvanje vodenih resursa podrazumijeva uklanjanje brojnih zagađujućih materija koje se nalaze u vodi, među kojima su nafta ili proizvodi dobijeni preradom nafte [1, 2]. Povećana potražnja za rafiniranim naftnim derivatima iziskuje brz prevoz proizvoda na velike udaljenosti, što često rezultuje nezgodama i izlivanjima [3].

Korišćena ulja spadaju u posebnu kategoriju zagađujućih materija jer su dodatno opterećena nizom opasnih jedinjenja koja nastaju tokom njihove primjene, a koja imaju štetno dejstvo na čovjeka i okolinu.

Evropski zakoni propisuju stroge granice za sadržaj ulja i masti u površinskoj vodi s ciljem zaštite javnog zdravlja od rizika povezanih pretežno sa potrošnjom nafte i naftnih derivata. Kod izlivanja nafte, motornih ulja i srodnih zagađujućih materija u površinske vode, važno je što prije djelovati i ukloniti ih koliko je to moguće. Jedan od najefikasnijih načina za uklanjanje nafte, kao i drugih materija (jona teških metala, boja i sl.) iz vode je sorpcija pomoću efikasnih sorbenata. Da bi sorbent bio dovoljno efikasan mora imati dobra oleofilna i istovremeno hidrofobna svojstva, odnosno ne bi trebao zadržavati vodu, a trebao bi što više zadržavati ulje. Veoma je bitno da kapacitet sorpcije ulja iz vode bude što veći, a to zahtijeva poroznu strukturu sorbenta. Takođe, specifična površina i sadržaj odgovarajućih funkcionalnih grupa na površini sorbenta ima bitan uticaj na sorpciona svojstva materijala koji se koristi za sorpciju. Pored toga, sorbent bi trebao biti

obnovljiv, netoksičan za životnu sredinu i biorazgradiv.

U današnje vrijeme se za sorpciju motornih ulja iz vode sve više koriste nekonvencionalni sorbenti [5, 6] među koje spadaju i vunena vlakna [4]. Cilj ovog rada je bio ispitati mogućnost uklanjanja korišćenih motornih ulja iz vode sorpcijom pomoću prirodnog proteinskog (keratinskog) sorbenta – vune, koja je dobijena od domaće ovce, autohtone rase pramenka.

## EKSPERIMENTALNI DIO

Eksperimentalni dio rada se sastojao od sljedećih faza: pripreme vunenih vlakana za sorpciju, pripreme modela zauljene vode, sorpcije ulja vunenim vlaknima i određivanja sadržaja vode pomoću isparljivog rastvarača.

### Materijal

U radu su upotrebljeni sljedeći materijali: vlakna domaće vune – rasa pramenka i korišćeno motorno ulje (gradacije SAE 15W-40).

Osnovne karakteristike korišćenih vunenih vlakana date su u tabeli 1.

Tabela 1. Svojstva vunenih vlakana  
Table 1. Properties of the wool fibers

Svojstvo vlakna	Jedinica	Vrijednost
Podužna masa	dtex	5,72
Broj kovrdža	cm <sup>-1</sup>	5,88
Oblik kovrdžavosti	–	Normalan
Srednja dužina	mm	87,40
Prekidna sila	cN	8,15
Relativna jačina	cN/tex	14,24
Prekidno izduženje	%	32,14

Za pripremu modela vode onečišćene korišćenim motornim uljem (zauljene vode) upotrijebljeno je otpadno motorno ulje koje predstavlja mješavinu multigradnih motornih ulja, gradacije 15W-40, prikupljenih nakon redovne zamjene ulja u motorima putničkih i komercijalnih vozila sa prostora Republike Srpske. Ulja su tokom primjene bila izložena različitim radnim uslovima, u benzinskim i dizel motorima, a prikupljanje je obavljano tokom više godišnjih doba. Prikupljena ulja su zajedno izmješana i skladištena. Fizičko-hemijske analize uzorka korišćenog motornog ulja (KMU) vršene su u laboratoriji Rafinerije ulja Modriča i prikazane u tabeli



Tabela 2. Osnovne fizičko-hemijske karakteristike KMU  
Table 2. Primary physicochemical characteristics of KMU

Karakteristika	Standardna metoda	Mjerna jedinica	Vrijednost
Gustina na 15°C	ASTM D 5002	kg/m <sup>3</sup>	875,20
Viskoznost na 40°C	BAS ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	88,60
Viskoznost na 100°C	BAS ISO 3104	mm <sup>2</sup> /s	12,30
Indeks viskoznosti	BAS ISO 2909	-	134,00
Tačka paljenja	ISO 2592	°C	223,00
TBN	BAS ISO 3771	mg KOH/g	8,60
TAN	ISO 6619	mg KOH/g	5,20
Mehaničke nečistoće	EN 11662	mg/kg	99,20
Gorivo		% v/v	5,30
Sadržaj sumpora	DIN 51400	% m/m	0,57
Boja, ASTM	BAS ISO 2049	ASTM	D 8,00
Sadržaj Cl		mg/kg	1850
C aromata	IR-spektrofotometrija	% m/m	11,90
C parafina			79,20
C naftena			8,80

## Metode

### Priprema vunenih vlakana za sorpciju

Za ispitivanje su korišćena četiri uzorka vune koja su podvrgnuta procesu pranja destilovanom vodom različitih temperatura: 20°C, 30°C, 40°C, i 50°C. U tabeli 3. su navedeni uslovi pranja i oznake korišćenih uzoraka.

Tabela 3. Parametri procesa pranja vune  
Table 3. Parameters of washing process the wool

Oznaka uzorka	Predpranje	Pranje	Ispiranje I i II
V <sub>20</sub>	2L H <sub>2</sub> O, T=22°C, 10 min	2L H <sub>2</sub> O, T=20°C, 20 min	2L H <sub>2</sub> O, T=22°C, 5 min
V <sub>30</sub>	2L H <sub>2</sub> O, T=22°C, 10 min	2L H <sub>2</sub> O, T=30°C, 20 min	2L H <sub>2</sub> O, T=22°C, 5 min
V <sub>40</sub>	2L H <sub>2</sub> O, T=24°C, 10 min	2L H <sub>2</sub> O, T=40°C, 20 min	2L H <sub>2</sub> O, T=24°C, 5 min
V <sub>50</sub>	2L H <sub>2</sub> O, T=24°C, 10 min	2L H <sub>2</sub> O, T=50°C, 20 min	2L H <sub>2</sub> O, T=24°C, 5 min

Osim pranja, uzorcima vune su određene i osnovne fizičko-hemijske karakteristike: sadržaj vlage [7], sadržaj primjesa rastvorljivih u etanolu [8], sadržaj biljnih čestica i ostalih materija nerastvorljivih u natrijum-hidroksidu (NaOH) [9] i sadržaj pepela [10].

### Sorpcija ulja

Sorpcija korišćenog motornog ulja iz vode rađena je na modelima uzoraka za uljene vode koji su pripremljeni u laboratoriji. U čaši zapremine 400 mL odvagano je 20 g motornog ulja, a zatim dodano 250 mL destilovane vode. Kada motorno ulje dospije na površinu vode dodaje se 0,5 g sorpcionog materijala (vune) odvađanog sa tačnošću 0,1 mg.

Zatim se čaša postavi na orbitalnu tresilicu u trajanju od 10 minuta pri brzini od 100 ob/min, čime se simulira pokretanje vode. Nakon završene sorpcije, vlažni sorbent se skida sa površine vode i ostavlja 10 minuta na rešetki prečnika 1 cm da okapa. Prema dosadašnjim istraživanjima, duže

vrijeme okapavanja nije imalo uticaja na rezultate sorpcije. Nakon okapavanja sorbent se ponovo izvaže sa tačnošću 0,1 mg.

### Određivanje sadržaja vode pomoću isparljivog rastvarača

Sadržaj vode u vlažnom sorbentu određen je metodom destilacije prema standardu ASTM D 9570.

### Proračun sorpcionog kapaciteta vune

Masa ulja, koju je uklonilo vuneno vlakno izračunava se oduzimanjem mase vode i početne mase suvog uzorka od mase vlažnog uzorka. Rezultati sorpcije su izraženi kao:

- kapacitet sorpcije (q) i
- količina zadržanog ulja (ORV).

Količina zadržanog ulja ORV (*Oil retention value*), predstavlja odnos mase ulja i vode u zauljenom sorbentu nakon okapavanja i mase ulja u pripremljenom uzorku. Izražava se u procentima i izračunava prema sljedećem obrascu:

$$\text{ORV} = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (1)$$

gdje je:

- ORV – zadržano ulje, %,
- $m_0$  – masa suvog uzorka vlakana prije sorpcije, g,
- $m_t$  – masa vlakana nakon sorpcije i okapavanja, g.

Kapacitet sorbovane vode w, prilikom sorpcije, računat je po obrascu:

$$w = \frac{m_w}{m_0} \quad (2)$$

gdje je:

- w – kapacitet sorbovane vode, g/g,
- $m_w$  – masa vode, g,
- $m_0$  – masa suvog vlakna prije sorpcije, g.

Kapacitet sorpcije q predstavlja odnos mase sorbovanog ulja i mase suvog sorbenta. Izražava se u g/g i računa prema sljedećem izrazu:

$$q = \frac{m_s}{m_0} \quad (3)$$

gdje je:

- q – kapacitet sorpcije ulja, g/g,
- $m_s$  – masa sorbovanog ulja, g,
- $m_0$  – masa suvog sorbenta, g.

## REZULTATI I DISKUSIJA

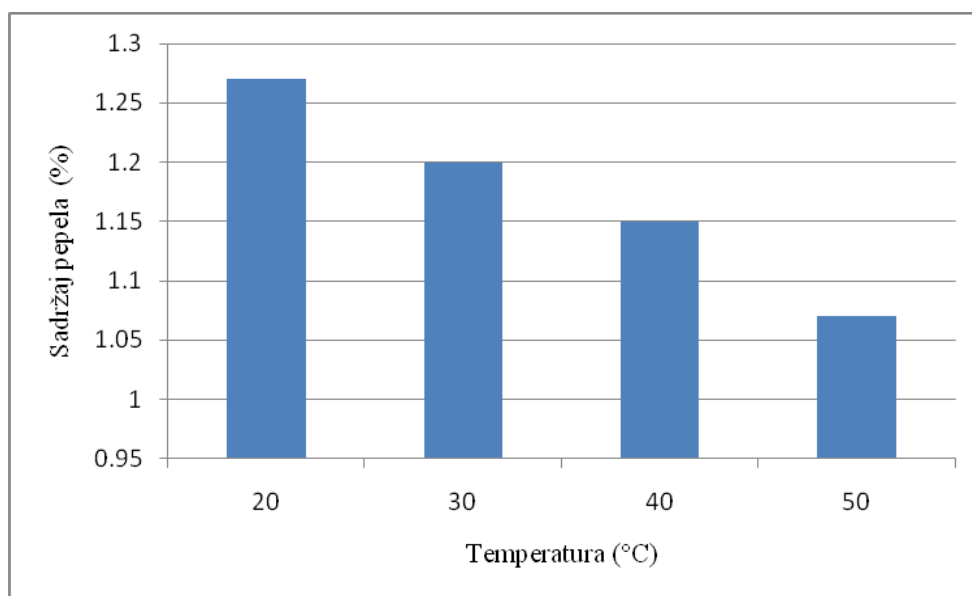
Rezultati osnovnih fizičko-hemijskih karakteristika uzorka vune za sorpciju ulja prikazani su u tabeli 4. i grafički na slikama 1., 2. i 3.

Pranje vune je neophodno da bi se uklonile primjese i nečistoće koje su fizički vezane za površinu vlakna i mogu da ometaju sorpciju. Međutim, prilikom izbora uslova pranja treba voditi računa da se u što manjoj mjeri uklanjaju organske supstance, a posebno lanolin u cilju očuvanja oleofilnih svojstava vlakana koja doprinose boljoj sorpciji ulja. Zbog toga smo u ovom slučaju za pranje koristili „čistu“ vodu bez dodatih sredstava za pranje.

Tabela 4. Fizičko-hemijske karakteristike vune  
 Table 4. Physicochemical characteristics of the wool

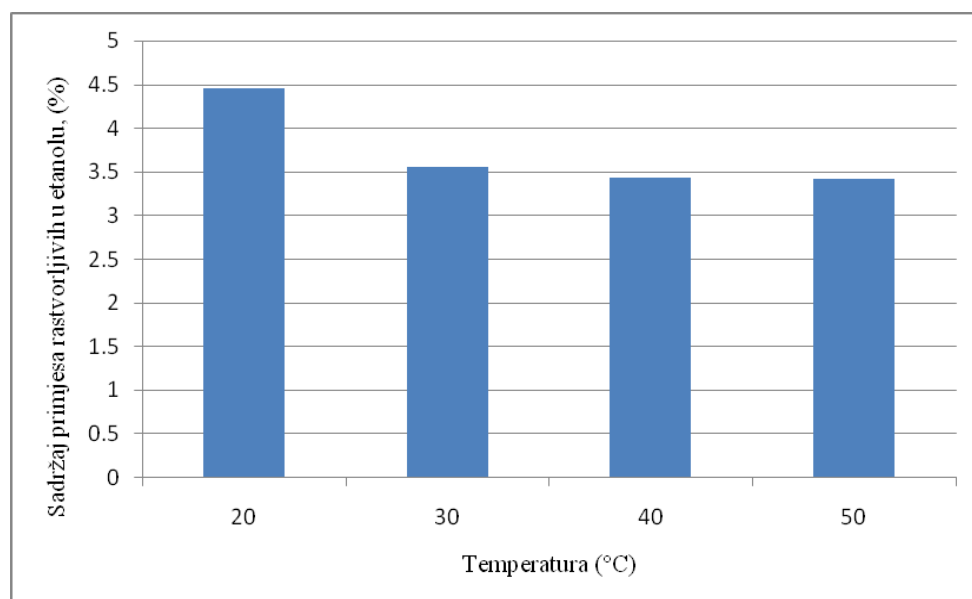
Uzorak	Sadržaj vlage, V(%)	Sadržaj organskih primjesa rastvorljivih u etanolu, A (%)	Sadržaj biljnih čestica nerastvorljivih u NaOH, G (%)	Sadržaj pepela u opranoj vuni, P (%)
V <sub>20</sub>	8,70	4,45	1,11	1,27
V <sub>30</sub>	7,49	3,55	0,38	1,20
V <sub>40</sub>	9,25	3,44	0,07	1,15
V <sub>50</sub>	8,99	3,42	0,09	1,07

Na slikama 1., 2. i 3. se može vidjeti da se sadržaj pepela, organskih primjesa i biljnih čestica smanjuje sa povećanjem temperature jer viša temperatura utiče na njihovo bolje uklanjanje.



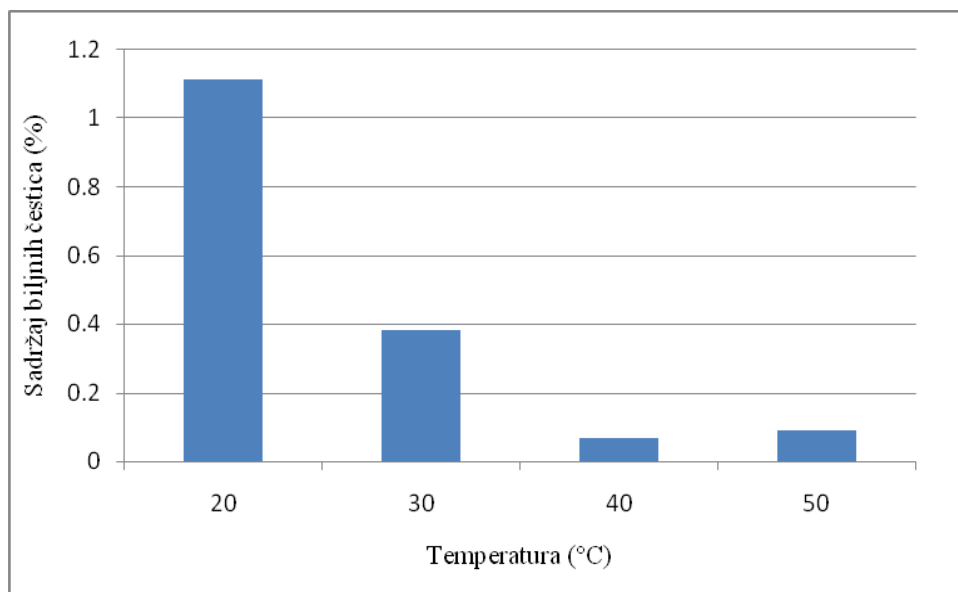
Slika 1. Sadržaj pepela u vuni u zavisnosti od temperature pranja

Figure 1. Ash content in the wool in dependence on washing temperature of the wool



Slika 2. Sadržaj materija rastvorljivih u etanolu u zavisnosti od temperature pranja vune

Figure 2. Content of the impurities soluble in ethanol in dependence on washing temperature of the wool



Slika 3. Sadržaj biljnih čestica nerastvorljivih u NaOH u zavisnosti od temperature pranja vune  
Figure 3. Content of the vegetable particles insoluble in NaOH in dependence on washing temperature of the wool

Rezultati ispitivanja sorpcionih karakteristika vunениh vlakana su izraženi pomoću kapaciteta sorpcije, količine zadržanog ulja i zadržane vode i prikazani u tabeli 5. i na slikama 4., 5., 6. i 7.

Tabela 5. Rezultati sorpcije ulja iz vode vunениm vlaknima  
Table 5. Results of the oil sorption from the water on the wool fibres

Uzorak	$m_0$ (g)	$m_t$ (g)	$m_w$ (g)	$w$ (g/g)	$m_s$ (g)	ORV (%)	$q$ (g/g)
$V_{20}$	0,5046	8,7305	0,30	0,5945	8,0259	1630	15,9054
$V_{30}$	0,5078	8,4673	0,40	0,7877	7,5595	1567	14,8868
$V_{40}$	0,5028	8,0297	0,50	0,9944	7,0269	1496	13,9755
$V_{50}$	0,5030	7,3375	0,70	1,3916	6,1345	1358	12,1958

gdje je:

$m_0$  – masa suvog uzorka vlakana prije sorpcije, g,

$m_t$  – masa vlakana nakon sorpcije i okapavanja, g,

$m_w$  – masa vode, g,

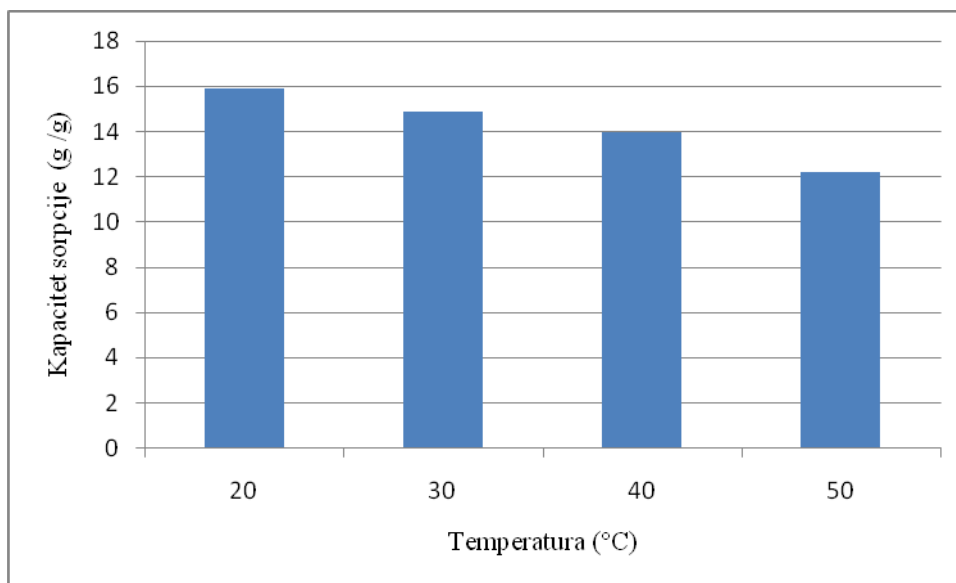
$w$  – kapacitet sorbovane vode, g/g,

$m_s$  – masa sorbovanog ulja, g,

ORV – količina zadržanog ulja, %,

$q$  – kapacitet sorpcije ulja, g/g.

Na slici 4. prikazana je zavisnost kapaciteta sorpcije od uslova pranja vune.

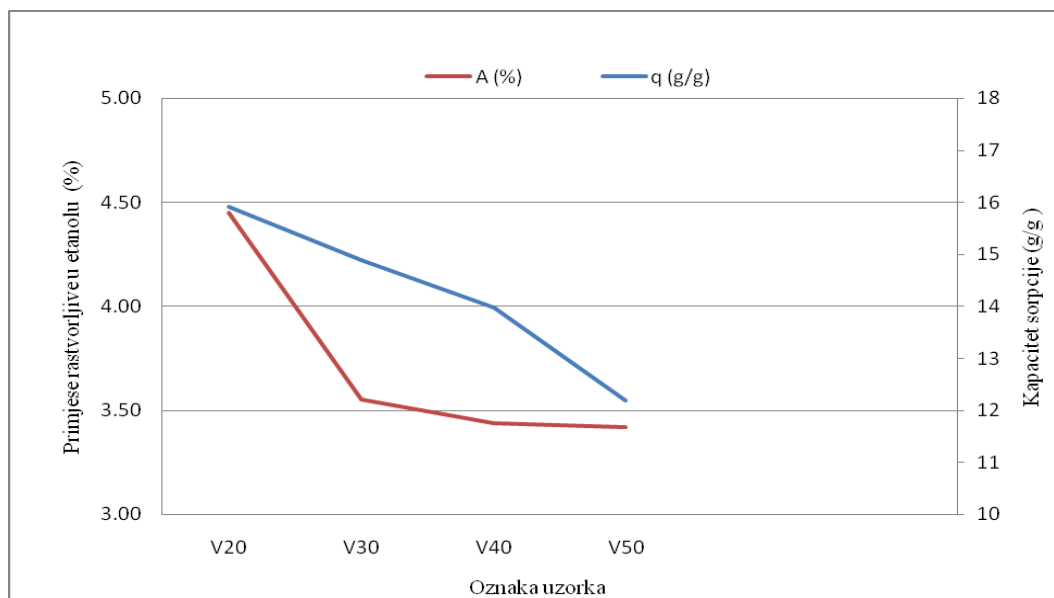


Slika 4. Zavisnost kapaciteta sorpcije vune od temperature pranja vune

Figure 4. Wool sorption capacity in dependence on washing temperature of the wool

Na grafikonu prikazanom na slici 4. uočava se da se povećanjem temperature pranja smanjuje sorpcioni kapacitet vune jer se pranjem na višim temperaturama smanjuje sadržaj organskih primjesa rastvorljivih u etanolu, prije svega lanolina i time smanjuju oleofilna svojstva vune. Međutim, na višim temperaturama pranja se uklanjanjem organskih primjesa sa površine vlakna „otvaraju“ krljušti, pore i pukotine na vlaknu, poboljšava kapilarnost i stvaraju uslovi za „deponovanje“ i fizičku sorpciju ulja.

Na slici 5. su prikazani rezultati za kapacitet sorpcije i sadržaj organskih primjesa ispitivanih uzoraka, kao i njihova međusobna zavisnost.

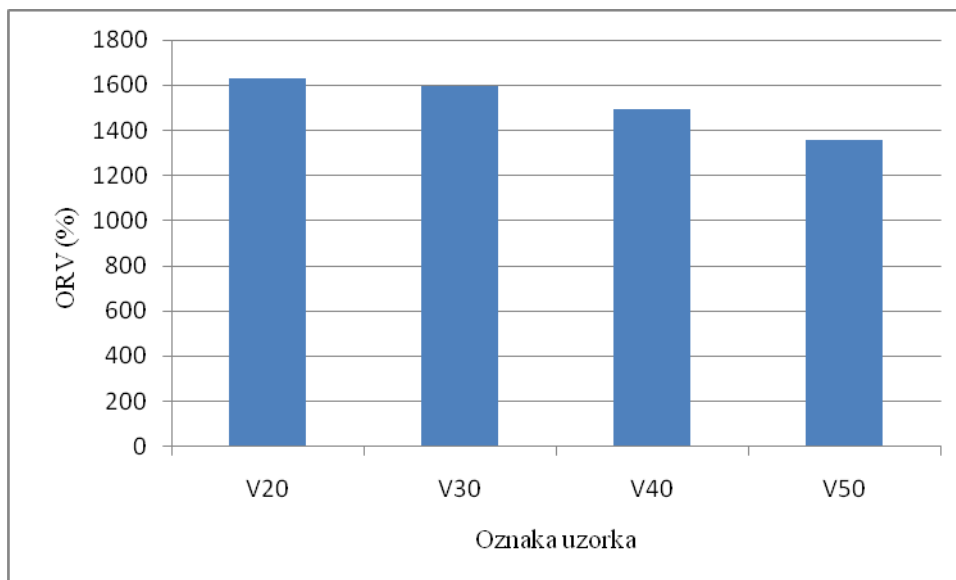


Slika 5. Zavisnost kapaciteta sorpcije ulja od sadržaja primjesa rastvorljivih u etanolu

Figure 5. Oil sorption capacity in dependence on content of the impurities soluble in ethanol

Količina zadržanog ulja (ORV) je veoma važno svojstvo sorbenta u slučaju njegove višestruke upotrebe. Ukoliko je njegova vrijednost manja, tada je regeneracija sorbenta brža. Vlakna sa razvijenom spoljašnjom površinom i heterogenom strukturom su dobri sorbenti tečnih supstanci.

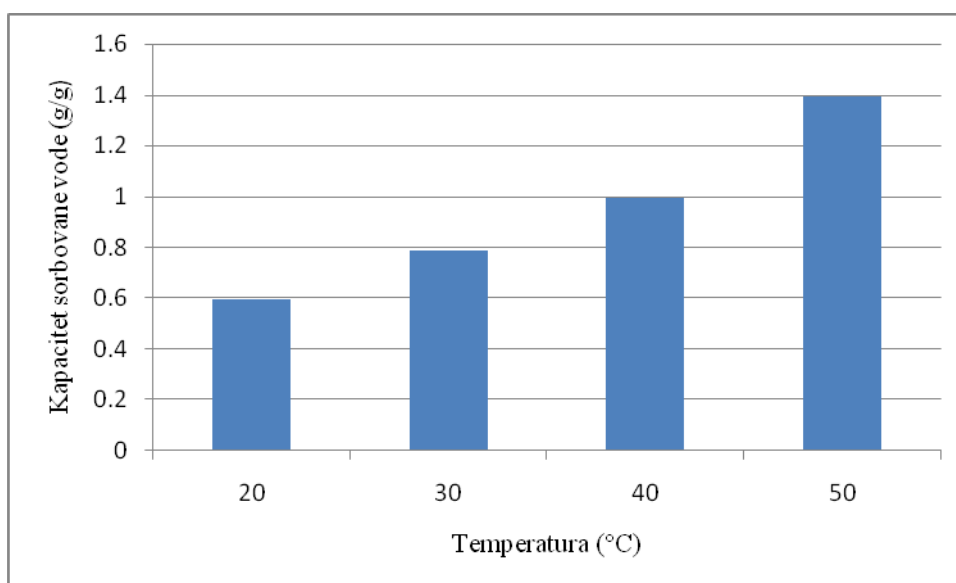
Organska priroda vunenih vlakana i dobro razvijena površina upućuju na to da je dobra efikasnost sorpcije rezultat fizičke površinske sorpcije i hemisorpcije. Može se uočiti da uzorak V<sub>50</sub> ima najmanju vrijednost ORV, što govori da je u ovom slučaju došlo do fizičke površinske sorpcije zbog većeg stepena uklanjanja organskih supstanci i lanolina u poređenju sa ostalim uzorcima. Na slici 6. prikazana je zavisnost ORV od temperature i načina pranja vune.



Slika 6. Zavisnost ORV od temperature pranja vune

Figure 6. ORV in dependence on washing temperature of the wool

U poređenju sa rezultatima za ORV lanenih vlakana, do kojih smo došli u toku ranijih istraživanja [11], može se uočiti da vunenena vlakna imaju veću sposobnost dužeg zadržavanja ulja. Na slici 7. je prikazana zavisnost kapaciteta sorbovane vode na vunenom vlaknu od temperature vode za pranje.



Slika 7. Zavisnost kapaciteta sorpcije vode od temperature pranja vune

Figure 7. Water sorption capacity in dependence on washing temperature of the wool

Grafikon na slici 7. pokazuje da se kapacitet sorpcije vode povećava sa povećanjem temperature vode za pranje, jer se sa porastom temperature uklanjaju lanolin i ostale nečistoće, čime se povećavaju hidrofilna svojstva vlakana.

## ZAKLJUČAK

Prije sorpcije otpadnog motornog ulja iz vode pomoću ovčije vune domaće rase pramenka potrebno je obaviti proces pranja vune zbog velike količine primjesa i nečistoća prisutnih na vunanim vlaknima. Uslovi pranja trebaju biti takvi da se obezbijedi uklanjanje primjesa i nečistoća koje su fizički vezane za vlakna, a da se pri tom sačuvaju oleofilna svojstva vune.

Pranjem vune vodom bez dodatka sredstava za pranje na temperaturama 20°C, 30°C, 40°C i 50°C, utvrđeno je da se najbolji efekat pranja s obzirom na sadržaj primjesa i nečistoća postiže pranjem na temperaturi 50°C. Sadržaj organskih primjesa se takođe smanjuje sa povećanjem temperature pranja i najmanji je za uzorak vune opran na temperaturi 50°C. Međutim, za ovaj uzorak je istovremeno utvrđen najmanji kapacitet sorpcije.

Najveći kapacitet sorpcije je utvrđen za uzorak vune opran na temperaturi 20°C, koji je među ispitivanim uzorcima, nakon pranja imao najveći sadržaj organskih primjesa.

Dobijeni rezultati potvrđuju da vunena vlakna predstavljaju odličan sorbent tečnih supstanci kao što su motorna ulja, pri čemu veliki uticaj na njen sorpcioni kapacitet ima sadržaj organskih primjesa, odnosno oleofilna svojstva vlakana.

## LITERATURA

- [1] Hussein, M., Amer, A. A. and Sauwsan I. I. . Heavy oil spill clean up using low grade raw cotton fibers: Trial for practical application. Journal of Petroleum Tehnology and Alternative Fuels. Vol. 2(8), (August 2011), 132-140.
- [2] Suni, S., Kosunen, A.-L., Hautala, M., Pasila, A., Romantschuk, M. . Use of a by-product of peat excavation, cotton grass fibre, as a sorbent for oil-spills. Marine Pollution Bulletin 49 (2004), 916-921.
- [3] Deschamps, G., Caruel, H., Borredon, M. E., Bonnin, C. and Vignoles, C. Oil removal from water by selective sorption on hydrofobic cotton fibers. 1. Study of sorption properties and comparison with other cotton fibers – based sorbents. Environ. Sci. Technol. 37 (2003), 1013 – 1015.
- [4] Radetić, M. M., Jocić, M. D., Jovančić, M. P., Petrović Lj. Z. and Thomas, F. H. Recycled wool – based nonwoven material as an oil sorbent. Environ. Sci. Technol. 37 (2003), 1008 – 1012.
- [5] Annunciado, T. R., Sydenstricker, T. H. D., Amic, S. C.. Experimental investigation of various vegetable fibers as sorbent materials for oil spills. Marine Pollution Bulletin 50 (2005), 1340-1346.
- [6] Teas, Ch., Kalligeros, S., Zankos, F., Stournas, S., Lois, E., Anastopoulos G.. Investigation of the effectiveness of absorbent materials in oil spills clean up. Desalination 140 (2001), 259-264.
- [7] JUS F:S2.011:1973 Određivanje sadržaja vlage u vuni.
- [8] SRPS F.S1.021:1989 Određivanje sadržaja stranih primjesa na vlaknastim materijalima, rastvorljivih u organskim rastvaračima.
- [9] JUS F.S3.072:1973 Određivanje sadržaja biljnih čestica i ostalih materija u opranoj vuni nerastvorljivih u natrijum hidroksidu.
- [10] JUS S3.071:1973 Određivanje sadržaja pepela u vuni.
- [11] Dabić, R.: Upotreba vunelih i lanelih vlakana kao sorbenta za mineralna motorna ulja. Diplomski rad, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banja Luka 2012.

## USE OF DOMESTIC WOOL FOR THE REMOVAL OF WASTE OIL FROM WATER

Svjetlana Janjic<sup>1\*</sup>, Tatjana Botic<sup>1</sup>, Tatjana Rijavec<sup>2</sup>, Ivana Dojčinovic<sup>1</sup>, Vesna Ivanovic<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, Republic of Srpska,

<sup>2</sup>University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Slovenia

\*svjetlana.janjic@unibl.rs

On the territory of Republic of Srpska there is no organized collecting and industrial processing of sheep wool. In recent years, domestic wool has usually been stored in inappropriate conditions, incinerated or disposed of as waste in illegal landfills, which also represents a major ecological problem. On the other hand, waste oil represents one of the biggest problems of water and soil pollution.

The purpose of this research is to explore the possibility of using domestic wool for the waste oil sorption from aqueous solutions and to find a solution for its application.

The wool samples have been prepared by washing under different conditions before the oil sorption and also by determining the primary physicochemical characteristics of the wool: content of the moisture, content of the impurities soluble in ethanol, content of the vegetable particles and other substances insoluble in sodium hydroxide and content of the ash. After that, the effectiveness of the wool as a sorption material is tested, as well as the influence of washing conditions on the wool sorption capacity.

Results have shown that wool can be an effective material for very simple mode removal of motor oil from the water surface.

**Keywords:** wool, waste oil, sorption capacity



## **TEXTILE AND CLOTHING DESIGN**

## SPACE IN FASHION DESIGN – CASE STUDY F<sup>2</sup> (FABIANI FASHION)

Professional paper

Tanja Devetak

University of Primorska / Faculty of Design, tanja.devetak@siol.net

The paper Space in Fashion Design - Case Study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) architectural objects of Slovenian architect and landscape designer Maks Fabiani and understanding of space of the objects in historical context, aesthetical perception, psychological detection, social relations and stylistic manifestations are transferred into garment forms by using creative contraction method. Space has a material value (physical dimension) and a philosophical concept (abstract dimension). Case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) connects complex architectural and urban spatial solutions in contemporary versions of wearable garments. It explores the architectural structures into visual clothing articulation by using creative construction method in the creative process of designing forms. Developed creative construction method creates two-dimensional patterns directly from the three-dimensional forms that are results of the sculptural process of designing clothing directly on the mannequin. The developed creative construction method is evolved with the use of standard matrix of basic blocks and implementation of the sculptural work by creating three-dimensional paper forms from the inside to the outside. Designing garments for the project F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) embedded construction process into the creation process. The use of creative construction in the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) enables creating empty spaces between the body and garment contour. Generating ideas, human as the center point of the creative process, reflection of human's taste and understanding of the sheath around the space are some of the parallels in fashion design and architecture creative process that have been questioned and researched in the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion).

Key words: space, fashion design, architecture, creative construction

### INTRODUCTION

»I use the same approach to clothes as I did when I designed buildings. It is basic geometry: you take a flat form and revolve it in space.« [1]  
Gianfranco Ferre

Fashion design and architecture have a common way of building new structures. They both use related language for developing creative results. In modern architecture, there are architectural objects with complex forms similar to garments, with difference in size scale and usage of solid materials. As Coco Chanel said, »Fashion is architecture: it is a matter of proportions.« [1]

The project aim F2 (Fabiani Fashion), which was carried out in 2015, is survey links between fashion design and architecture in the context of understanding the space and central role of a human in that space. The ideas of space, volume and movement have been questioned through the concept of communicating between the body and the environment. The aim has been to explore the conceptual and material value of relationship between fashion design and architecture. In both disciplines, architecture and fashion design, the human has the pivotal role. Human is the center of architectural and fashion design creative process and reflects human's taste. We are surrounded and wrapped with architectural and garment products all the time. The earliest humans used the same

material for their shelter and for their clothing. Even today clothing and architecture are the products that are constantly with and around us. Both professions create results that protect and shelter humans. We are dressed all the time, and every way we go, garments are literally with us. But also, in the modern concept of living, architectural interventions are inextricably linked to our everyday life and movement. Outer space reflects our inner spaces. In fashion, clothing is considered as the »second skin«, in architecture instead of façade, we can call it the »third skin« [2]. The »second skin« we can carry around, as opposite to the »third skin« which is not materially movable (although the visual structure of architecture is constantly changing when we move around the space). But there are exceptions, where fashion designers are demonstrating concepts of urban space and develop timelessness aspect of the garments. There are good examples like Lucy Orta's *Refuge Wear* from 1992/1993 (and later interventions) of a rain cape that can be transformed into a tent and Yeohlee Teng's concept of »intimate architecture«.

Beatriz Colomina defines architecture as non-verbal communication between the space and the society. But if the architecture generates ideas that includes human body as the focus point of design development, then it must be that architecture as well as fashion design are defined through non-verbal communication between space, society and human body.

Architectural practice as well as fashion design responds to and reflects the individual and social environment. In architecture and fashion design space has the central position in development of specific forms. Both professions in its visual articulation define voids that are limited by the sheath. The latter is seen as an outer contour shape with different textures. The interpretive perspective of disciplines is narrowing together in their reflection of the taste and identity of the individual and society in certain period of time.

Architecture in its emergence, use the principle of universality, which corresponds to the time frame of the long-term existence of each architecture, unlike fashion, which is in its incidence ephemeral [2]. Maks Fabiani, Slovenian architect and landscape designer, created architecture so sophisticated that it can be redesigned over the time according to the newly established needs of the user. In this contextual definition, his work is approaching understanding the principles of designing for the user, something that is not only significant for contemporary fashion design, but applies to design in general. Architecture aim is to shape the society, while the fashion design is more about the society shaping the fashion.

Differences between architecture and fashion design exists and can be generalized to the following:

1. Difference in size scale,
2. Time range of incidence, modification and ephemerality,
3. Difference in used materials.

The space is the central notion in various activities. It is defined as a material term with a specific value and measurable dimensions or as a term with an abstract value. Both values of the space are presented in architecture and in fashion design. In architecture as in fashion design, is considered material values of space, as outer and inner space. Discussions on substantive definition of space in architecture occur very late in the history, at the end of the 19th century. In fashion history with space »in between« has worked Cristobal Balenciaga in 1950's. The material definition of the space is emptiness between the different forms that define this space. Today, the importance of the meaning of the space has extended to the issues of the identity and belonging, and therefore forms an abstract meaning of the space that reflects social, cultural, economic and anthropological context of the space within fashion design and architecture. It connects to individual and collective consciousness. Fashion design can be described as sheath of the body while the architecture can be

seen the body itself. But if we take the nature as the body, than the architecture takes the position of the sheath. The architecture is than building the “movable” space instead of designing buildings. By using the fashion principle of constant change of the garment form by body movements, the architecture is visually changing in relation to the body perspective as it moves. In the conceptual perspective, architecture and fashion design are socially responsive and avoid commercialization and commodification.

The human has the pivotal role in fashion design and architectural creative process. Fashion design and architecture are created to protect and shelter human, and include various forms of identity (individual and collective). Architects and fashion designers generate ideas that are transferred to the three-dimensional structure. In architectural theory, the basic components of creation of a building generates from the particular location of the building, selected materials, methods of construction, intended use of the building, decorations, conclusions and the personal style of the architect. Similar principles are also present in the fashion design. Architecture use some techniques borrowed from fashion design (e.g. pleating), fashion design on the other hand use more durable materials.

In the same way has created Slovenian architect and landscape designer Maks Fabiani (1865 – 1962) whose style of architecture that he designed, are reflections of the time and place in which they have been created. He created and developed structures with unprecedented reflection on space. His family environment was trilingual, German, Italian and Slovene. He studied in Vienna, where he was assistant invited by Otto Wagner<sup>1</sup>. He was the first architect with a doctorate in the Austro-Hungarian Empire. At the Vienna Technical School he taught ornamental drawing and architectural composition. He gave up the academic career and moved back from Vienna to Karst. His work expresses appreciation to the specifics of the tradition of local historical and modern styles. The functionalism and technical perfection are of utmost importance to him [3]. In a case study F2 (Fabiani Fashion) have been considered and incorporated the essential elements of his work and his broad understanding of architecture. His architectural reflections in some segments were at the time very bold and daring. The case study F2 (Fabiani Fashion) questions the transformation of complex architectural and urban spacial solutions of Maks Fabiani in contemporary versions of wearable garments in order to implement creative construction in the creation of forms as an integrated part of fashion design process. Creative process of generating ideas, human as the center point of the creative process and understanding of the sheath around the space are the parallels in fashion design and architecture design process that have been implemented and researched in the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion).

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

Garment construction is not only technical discipline but has a central active role in designing garments. The standard garment construction is based on a static matrix of a non-moving body. Rickard Lindqvist [4] lays the foundations of kinetic construction, which provokes fundamental relations in the creation of garments: garment/construction and garment/body. His research results derive from his own practical empirical experience. He describes the construction of garments in the Vivienne Westwood studio: »Iris<sup>2</sup> alternates between draping on a tailor’s dummy, drawing lines on the fabric at the cutting table, and looking at the dress while wearing it, herself, in front of the mirror in the corner of the room. It is a physical act where she works just as much with her own

---

<sup>1</sup> It is interesting that Otto Wagner examined the relationship between architecture and fashion design both in theory and practise.

<sup>2</sup> Iris –Senior Pattern Cutter at sampling studio of Vivienne Westwood.

body as on the artificial body of the dress-stand: taking a step back to inspect the garment from a different angle, adjusting the volume, back in front of the mirror, another adjustment, and so on. Pattern paper is not used at this stage; everything is made straight on and out of the toile fabric. Later on, the dress will be taken apart, and the shapes of the different pieces will be transferred onto paper templates for further work on the details of the dress.” [4]. He concludes that it is possible with the use of that principle to create a garment with interesting construction lines in such a way that the garments are in permanent interaction with the body. In the Vivienne Westwood studio they design garments that in addition to the above mentioned method of design/construction, they include also standard matrix of basic blocks. The major trust in the studio is “everything revolves around the body and not about garments or cut” [4]. Described construction method has been the research starting point for the development of creative construction as core of the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion). Creative construction enables creating garments with the solid space between the body and the contoure of the garment.

In designing garments for the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) the design creative process has been in parallel with the construction process. Timo Rissanen [5] is considering, that it is important for the fashion designer to understand construction as integral part of the design process. With the use of creative construction the empty solid spaces have been created between the body and garment contour. Design elements (size, position, form) have been developed in relation to the conceptual layout of each selected architectural solution.

Each specific selected architecture of Maks Fabiani has been implemented in the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) with the following:

1. Creative construction method that enables transforming visual identity of the architecture into garment visualisation.
2. Development of pattern designs that rounds substantive interpretation of the selected architecture.
3. By understanding garments as a communication object for delivering meaningful conceptual stories of architecture.

In the development of creative construction it is important to use the method of »carving« the garment out of the body. The starting point for the creation is the body. Garments are formed directly on mannequin they are created from the inside out (the similar method applied in her work Geneviève Sevin-Doering (1999)) [6]. The standard method of construction in which patterns are developed from outside inside, is used for the base of sculpturing the final garment form. By using creative construction and designing directly on the body, there is no clear division of cutting lines and darts e.g. shoulder line or sideline of torso. Therefore, garments have cutting lines determined according to the design solutions of the final form. Case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) uses the approximation of the body, which defers from the standard design process using basic blocks. Construction process of the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) includes designing garments by creating form on a mannequin (inside out).

Creative and kinetic constructions are based on the development of the garment from the body outside into the space. In standard construction marked lines are generated from the mode of production and the conventional layout of seams and darts. By combining standard and kinetic construction method the creative construction includes the creation of three-dimensional cut of the garment directly on the dressmaker's dummy.

In the case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) has been used experimental method of research. The development of garment forms has been done directly on the dressmaker's dummy without preliminary sketches and design development. In the first step, the process included the production of basic dress blocks with darts that has been modeling on the dressmaker's dummy. Only front and

back blocks have been used, sleeve block has been dismissed. The resulting paper form base has been the basis for the design of the paper garment forms (Figure 1), which has been made from the body outwards. Forms were formed and varied sculpturally.



Figure 1: Paper garment form

## RESULTS AND DISCUSSION

Within selected architecture, specifics that relate to the content within the premises in historical context, the personal emotional experience, and in architectural constructional structure have been used. Using combination of standard matrix basic pattern blocks and constructing directly on dressmaker's dummy, creative construction method has been used in garment design (three dimensional paper form). In the newly created paper forms the marked lines have been drawn, that respond to the resulting conceptual garment design form. Two dimensional pattern blocks have been formed following the marked basic lines. Those formed two-dimensional blocks were afterward's the basis for manufacturing of the garment form. Each form has been produced out of unique printed pattern textile. The idea for print pattern for each garment has generated from the buildings faced as an aspect of design that sets the visual identity of the rest of the building. Each architectural object has been firstly defined by its visual and historical characteristic. According to the observation and visual research on the site or, in some cases when the building does not exist, by reviewing archival and other printed documents. Based on the selected characteristics of each Fabiani's architectural object, the sculpturing of the paper garment forms directly on the dressmaker's dummy has been developed.



Figure 2. Krisper's House<sup>3</sup> (1901); right external view



Figure 3. Bamberg's House<sup>4</sup> (1907); right external view

<sup>3</sup> Krisper House has been built in 1901. The client of the house has been a lawyer Valentin Krisper. The highlight of the house is the corner tower of the house with the protruding jutting roof. The facade is designed with a stylized motifs.

<sup>4</sup> Bamberg's House has been built in 1907. The client was publisher and printer Otomar Bamberg. The forehead of the building is decorated with stucco work in the flora motifs.



Figure 4. Hribar's House<sup>5</sup> (1903); right external view

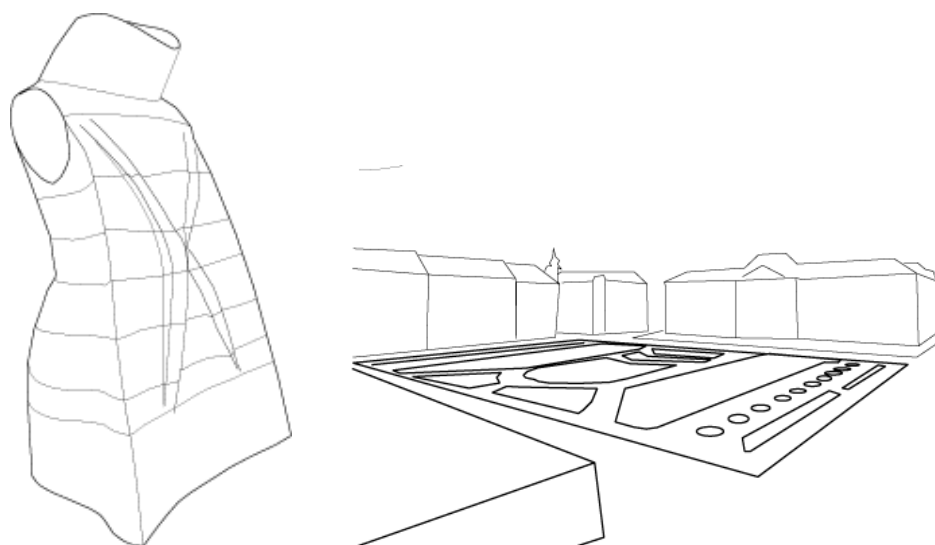


Figure 5. Miklošič Park<sup>6</sup> (1902-1908); right external view

<sup>5</sup> Hribar's House has been built in 1903. The client was mayor of Ljubljana Ivan Hribar. The house has a ground plan based on a square grid. The square is also the main facade modul breakdown. Fabiani has created a spatial concept of repetative modular elements.

<sup>6</sup> The plan of regulation of the Miklošič Park has Fabiani created in 1899. The space is designed as slightly raised platform treated in a combination of asphalt and white stone. Park was created from 1902 to the 1908.



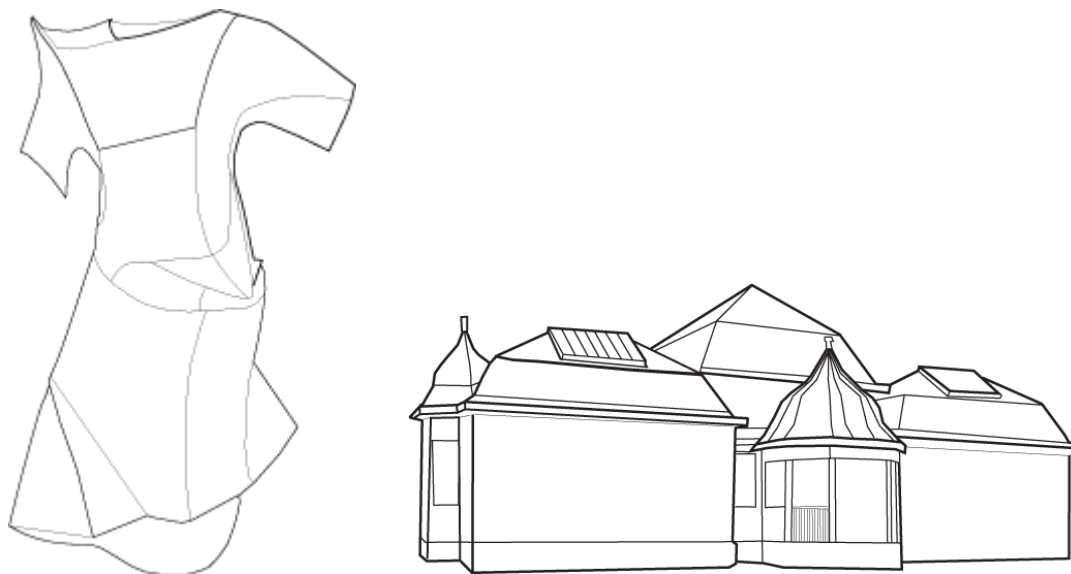


Figure 6. Jakopič Pavillion<sup>7</sup> (1908-1910); right external view

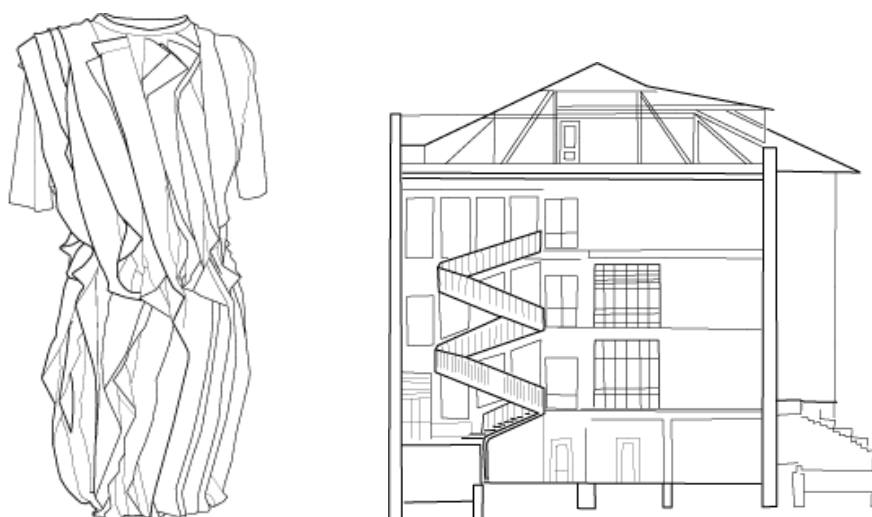


Figure 7. City Almshouse<sup>8</sup>; (1901); drawing part of the plan

## CONCLUSIONS

The transformation of complex architectural and urban spacial objects in contemporary versions of wearable garments by implementation of creative construction in the creation of forms as an integrated part of fashion design process generates ideas, puts human as the center point of the

<sup>7</sup> Jakopič Pavillion erected in 1908. The plan for the pavillion has been ordered by Slovenian impressionist painter Rihard Jakopič. Due to the relocation of the railway line and the construction of the road underpasses, it was demolished in 1964. It has been the central gathering place of fine arts.

<sup>8</sup> City Almshouse has been built in 1901. Its plans has been ordered to Fabiani by the mayor of Ljubljana Ivan Hribar. Simple formed building was the first architectural realization by Maks Fabiani in Ljubljana. Inside is a spacious staircase with highly designed details.

creative process and implements understanding of the sheath around the space. Developed creative construction method enables process of creating two-dimensional pattern blocks from the three-dimensional forms that are results of the sculptural process of designing garments directly on the dressmaker's dummy. Developed creative construction method of creating two-dimensional pattern blocks from three dimensional paper forms enables creating garment forms to those who have no knowledge of construction methods and have poor drawing competences.

In art history architecture and fashion design have had many times similar style and have been related in similar respond to creative requirements, very intensively and directly from 1980's on. The parallels in the creation of fashion design and architecture are surprisingly repetitive. Both professions create results that protect and shelter humans. In the architecture and fashion design space has the central position in development of specific forms. Both professions in its visual articulation define voids that are limited by the sheath. The latter is seen as an outer contour shape with specific texture. Despite the difference in size scale, the used materials and time range existence, the focus by both creative processes is human.

Case study F<sup>2</sup> (Fabiani Fashion) shows that the architecture does not enable fashion design only inspirational background for the creative process. Indicates the position of fashion design in relation to understanding the emergence of architecture. Many will argue, that architecture is all about shaping space in which humans can freely move in contrast to fashion design that creates only sheath around the space that is already full with the human body and therefore are not able to create empty space. But today, the importance of the meaning of the space has extended from the material value of the space to the issues of the identity and belonging, and therefore architecture and fashion design transcend material value of their forms into an abstract meaning that reflects social, cultural, economic and anthropological context of their existence. Many of those questions have been discussed and answered with the same conclusion by reference researchers like Brook Hodge (curator at MOCA – Museum of Contemporary Art Los Angeles) and Bradley Quinn.

Fashion design in its contemporarily moves from its ephemerality to timeless understanding of elaborate architecture. The latter assumes from fashion design different understanding of form (deviation from the square form). Fashion design and architecture complement each other in contemporary concept of creative process and create interdisciplinary understanding of creativity.

## LITERATURE

1. Fischer, A.: Basics fashion design 03: Construction, AVA Publishing, Lausanne (2009)
2. Üngür, E.: Space: the undefinable space of architecture, Academia (On line). Dostupno na <[http://www.academia.edu/2061334/Space\\_The\\_undefinable\\_space\\_of\\_architecture](http://www.academia.edu/2061334/Space_The_undefinable_space_of_architecture)>. On line: 24.9.2015. Accessed: 24.9.2015.
3. Hrausky, A., Koželj, J.: Maks Fabiani : Dunaj, Ljubljana, Trst. 1. izdaja. Cankarjeva založba, Ljubljana (2010)
4. Lindqvist, R.: Kinetic garment construction. Remarks on the foundations of pattern cutting. Studies in Artistic Research No. 13. Lars Hallnäs (ed.). Borås : University of Borås (On line). Dostupno na <[http://www.hb.se/Global/BLR/Nyheter/rickard\\_lindqvist\\_diss.pdf](http://www.hb.se/Global/BLR/Nyheter/rickard_lindqvist_diss.pdf)>. On line: 24. 9. 2015. Accessed: 24. 9. 2015.
5. Rissanen, T.: Zero-waste fashion design: a study at the intersection of cloth, fashion design and pattern cutting, PhD Thesis Sydney: University of Technology, 2013 (On line). Dostupno na <<file:///C:/Users/tarijavec/Downloads/02whole.pdf>>. On line: 24. 9. 2015. Accessed: 24. 9. 2015
6. Sevin-Doering, G.: Un vetement autre (On line). Dostupno na <<http://sevindoering.free.fr>>. On line: 28. 9. 2015. Accessed: 28. 9. 2015.

## **GRAPHIC TECHNOLOGY AND DESIGN**

## PROCENA RAZLIKE U OPSEGU BOJA U ZAVISNOSTI OD NAČINA MAPIRANJA U OFSET TEHNICI ŠTAMPE

**Naučni rad**

Ivana Tomić, Sandra Dedijer, Magdolna Pál, Gojko Vladić, Živko Pavlović

Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Departman za grafičko inženjerstvo i dizajn, Novi Sad, Srbija  
tomic@uns.ac.rs, dedijer@uns.ac.rs, apro@uns.ac.rs, vladicg@uns.ac.rs, zivkopvl@uns.ac.rs

U sistemima upravljanja bojama transformacija boja iz RGB u CMYK prostor boja definisana je profilom koji se prilikom transformacije koristi. Značajnu ulogu pored samog profila igra i način mapiranja, koji se definiše u skladu sa specifičnostima primene. U praktičnoj primeni CMYK prostori boja biraju se na osnovu podloge za štampu i tehnike štampe, pri čemu se uglavnom koriste standardni profili definisanih od strane organizacija za standardizaciju (ISO), odnosno relevantnih asocijacija, komiteta ili kompanija (GRACol, SWOP, Fogra). Razlike u standardnim CMYK prostorima boja su obično veoma male, ali u pojedinim slučajevima mogu dovesti do vizuelno primetnih odstupanja reprodukovanih boja. Stoga je kao predmet ovog rada definisana procena razlika u opsegu boja digitalnih slika konvertovanih u različite standardne CMYK prostore boja. Cilj rada je definisanje profila koji omogućava postizanje najvećeg gamuta ofset štampe (u skladu sa ISO 12647-2:2013). Procena je vršena na tri tipa slika koje su se razlikovale po tonalitetu (slike sa dominantnim zasićenim, pastelnim, kao i tonovima kože). Prilikom konverzija iz RGB u definisane CMYK prostore boja varirani su i načini mapiranja pri čemu su korišćeni perceptualni i kolorimetrijski (relativni i apsolutni) načini. Rezultati su ukazali na značaj korišćenja standardnih profila u sistemima upravljanja bojama i stvorili su osnovu za izdavanje preporuka za njihovu praktičnu primenu.

Ključne reči: profili, prostori boja, opseg boja, načini mapiranja

### UVOD

Pojam kvalitetne reprodukcije digitalnih slika u štampi uglavnom se poistovećuje sa adekvatnom reprodukcijom njihove boje, pri čemu je cilj postizanje otiska koji u najmanjoj meri odstupa od digitalnog originala. Budući da su digitalne slike uglavnom u RGB prostoru boja, problem se javlja prilikom njihove konverzije u prostor boja štampe. Kako svi uređaji za štampu poseduju manji gamut od RGB prostora boja [1, 2], prilikom konverzije slika vrlo često dolazi do smanjenja gamuta slike i, posledično, gubitka pojedinih tonova.

Navedeni problem u sistemima upravljanja bojama rešava se pravilnim definisanjem profila koji će se prilikom konverzije koristiti, kao i načinima mapiranja boja koje se nalaze van opsega ciljnog prostora (prostora u koji se vrši konverzija) [2, 3]. Profili su datoteke koje sadrže podatke o načinu transformacije vrednosti boja (u formi oglednih tabela, matrica i sl.) [4] i njima se definišu ograničenja uređajno zavisnog prostora boja u koji se transformacija vrši. Mogu se generisati za svaki od uređaja koji se u lancu reprodukcije boje koriste, dok je u praktičnoj primeni znatno zastupljenija upotreba standardnih ili generičkih profila. Standardni profili definišu se od strane agencija za standardizaciju, asocijacija, komiteta ili kompanija koje su u standardizaciju uključene, u zavisnosti od procesa reprodukcije. U slučaju ofset štampe, na primer, preporuke su definisane u skladu sa zahtevima kvaliteta štampe na različitim podlogama [5, 6]. Generički profili opisuju tipičan odziv niza uređaja istog tipa (isti model) i definisani su od strane proizvođača uređaja [2]. Upotreba standardnih i generičkih profila nije opravdana u slučaju da rad uređaja varira tokom

vremena (monitori, na primer), dok je veoma zastupljena u slučaju kada je prilikom konverzije neophodno postići uslove definisane nekim od standarda [2].

Pored izbora profila, prilikom konverzije boja neophodno je definisati i načine mapiranja (engl. *Rendering intents*), odnosno principe procesiranja boja izvornog prostora (prostora boja iz kog se vrši konverzija) koje su van opsega ciljnog prostora boja (prostora boja u koji se vrši konverzija) [4]. Postoje 4 načina mapiranja, od kojih su u grafičkoj reprodukciji uglavnom zastupljeni kolorimetrijski (relativni i apsolutni), kao i perceptualni način mapiranja [1, 2].

Kolorimetrijski načini boje koje su van opsega ciljnog prostora boja mapiraju u najbližu boju, dok se ostale boje ne menjaju. Razlika između relativno i apsolutno kolorimetrijskog načina ogleda se u promeni pozicije bele tačke i, shodno tome, pomeraju svih boja slike. Kod apsolutno kolorimetrijskog mapiranja bela tačka izvornog prostora boja se ne menja, dok se kod relativnog mapira u belu tačku ciljnog prostora (bela tačka monitora menja se tako da odgovara boji papira za štampu, na primer) [1, 2, 7]. Perceptualni način uglavnom se koristi kod konverzije fotografija, jer se ulazni prostor boja sažima ili širi kako bi se popunio izlazni prostor. Na taj način dolazi do veće promene u vrednostima boja, ali se odnos među njima zadržava pa je opažena promena veoma mala [7].

Kako je primena standardnih profila u praksi veoma zastupljena vrlo često se postavlja pitanje koji od dostupnih profila koristiti. U ovom radu pokušao se dati odgovor na to pitanje na način procene opsega boja digitalnih slika primenom profila koji su u upotrebi najzastupljeniji. Takođe, s obzirom na predloženi značaj načina mapiranja, predmet rada obuhvatao je i procenu uticaja načina mapiranja na postignute opsege boja, dok je cilj rada definisanje profila koji omogućava postizanje najvećeg broja boja na slici.

## METOD

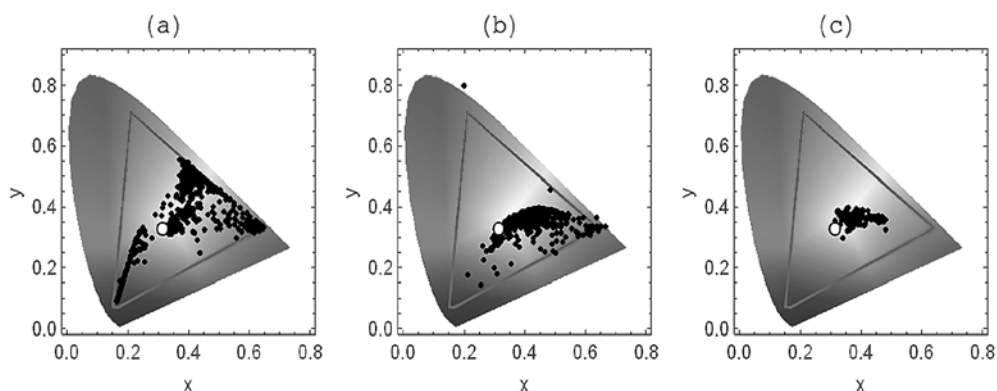
Digitalne slike korišćene u radu birane su tako da obuhvataju kritične boje za reprodukciju u ofset štampi. U skladu s tim, izabrane su tri slike na kojima su dominirale: veoma zasićene boje, pastelni tonovi, i tonovi kože (slika 1). Izvorni format slika bio je TIFF, a njihova rezolucija iznosila je 300 ppi. Zbog lakše obrade slike su skalirane tako da je dimenzija duže strane iznosila 4 cm. Slike su kodirane sa 16 bita po kanalu boje, pri čemu ova vrednost nije smanjivana ni prilikom konverzije u CMYK prostore boja.



Slika 1. Digitalne slike korišćene u radu (a) slika zasićenih tonova, (b) slika sa dominantnim tonovima kože, (c) slika pastelnih tonova

Kako su fotografije posedovale različita RGB podešavanja, najpre su konvertovane u AdobeRGB prostor boja (Perceptualni način mapiranja, sa kompenzacijom crne tačke), koji je predstavljao izvorni prostor svih daljih konverzija. Opsezi boja izabranih slika u poređenju sa opsegom boja

AdobeRGB prostora prikazani su na slici 2.



Slika 2. Opseg boja (a) slike zasićenih tonova, (b) slike sa tonovima kože, (c) slike pastelnih tonova u hromatskom dijagramu. Opseg boja AdobeRGB prostora boja označen je linijom, dok je pozicija bele tačke datog prostora označena krugom.

Ciljni prostori boja RGB-CMYK konverzije određeni su profilima koji su najzastupljeniji u pripremi fotografija za tabačnu ofset štampu na premaznim papirima. U tom smislu izabrani su profili preporučeni od strane Fogre (Coated FOGRA39), organizacije za standardizaciju (ISO Coated v2 (ECI)), kao i standardni profil baziran na GRACoL 6 specifikacijama (U.S. Sheetfed Coated v2). Kriterijum pri izboru profila bila je i njihova dostupnost, pa je tako umesto najnovije verzije GRACoL profila birana verzija dostupna u svim aplikacijama koje se u pripremi štampe koriste.

RGB-CMYK konverzija vršena je u okviru programa Adobe Photoshop CS5, primenom Adobe modula za upravljanje bojama. Prilikom konverzije varirani su načini mapiranja, pri čemu je od dostupnih izostavljeno samo mapiranje sa zadržavanjem zasićenja budući da se ovaj način mapiranja u štampi jako retko koristi. Svaka slika konvertovana je korišćenjem izabranih profila i tri načina mapiranja (perceptualni, relativno i apsolutno kolorimetrijski način mapiranja). Prilikom perceptualnog i relativno kolorimetrijskog načina mapiranja aktivirana je opcija kompenzacije crne tačke. Nakon konverzije slike su snimane kao 16-bitni TIFF fajlovi bez kompresije.

Procena opsega boja tako dobijenih slika vršena je vizuelno, analizom rasporeda njihovih boja u hromatskom dijagramu, kao i u CIELAB prostoru boja. Pored postignutog gamuta, važan parametar pri reprodukciji slika je i mogućnost razlikovanja detalja slike. Stoga su konvertovane slike analizirane i u okviru programa MATLAB na način određivanja ukupnog broja različitih boja koje su na njima detektovane. Na taj način, vizuelna procena upotpunjena je objektivno merljivim podacima. Takođe, poređenjem broja boja RGB slika (tabela 1) i slika nakon konverzije omogućena je procena gubitaka tonova prilikom konverzije RGB vrednosti u CMYK. Rezultati sprovedenih analiza dati su u nastavku.

Tabela 1. Ukupan broj različitih boja detektovan na RGB digitalnim slikama

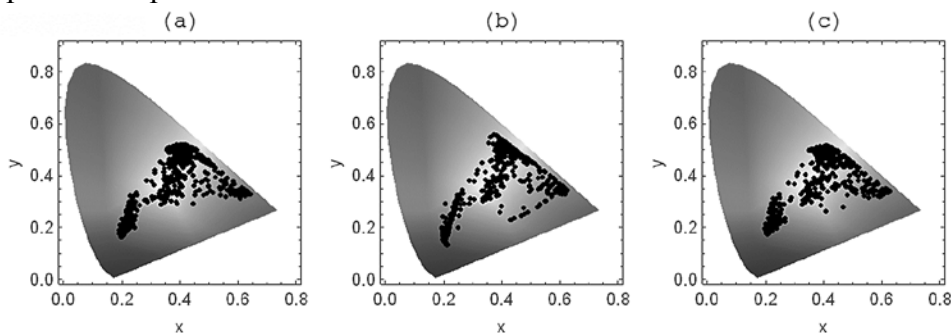
Tip slike	Slika zasićenih tonova	Slika tonova kože	Slika pastelnih tonova
Broj boja	88350	33452	25131

## REZULTATI I DISKUSIJA

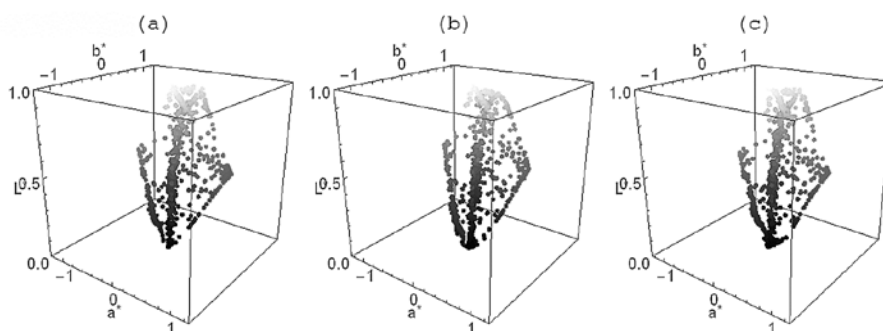
### Rezultati procene opsega boja slika zasićenih tonova

Opsezi boja slike zasićenih tonova u zavisnosti od korišćenog profila u slučaju kada je prilikom konverzije korišćen apsolutno kolorimetrijski način mapiranja prikazani su na slikama 3 i 4. Slika 3 predstavlja prikaz opsega boja slika u hromatskom dijagramu, dok je njihov raspored u CIELAB prostoru boja prikazan na slici 4.

Raspored boja na graficima prikazanim na slici 3 ukazuje da postoje razlike u reprodukciji boja sa promenom izlaznog prostora boja. Od tri procenjivana profila najveća razlika postiže se korišćenjem *ISO Coated v2* profila, dok su u preostala dva slučaja opsezi boja veoma slični (slika 3a i 3c). *Coated FOGRA* profil omogućava zadržavanje većeg broja boja u zasićenim žuto-zelenim tonovima, kao i u nezasićenim tonovima, dok se u slučaju *ISO Coated v2* profila omogućava postizanje većeg zasićenja magenta tonova. Prikaz gamuta procenjivanih slika u CIELAB prostoru boja (slika 4) takođe ukazuje na veoma mala odstupanja pri korišćenju *ISO Coated v2* profila u poređenju sa preostalim profilima.

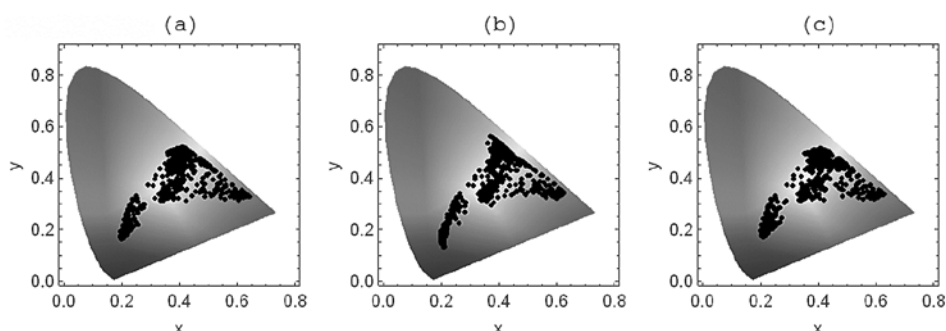


Slika 3. Prikaz opsega boja slike zasićenih tonova u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je apsolutno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil

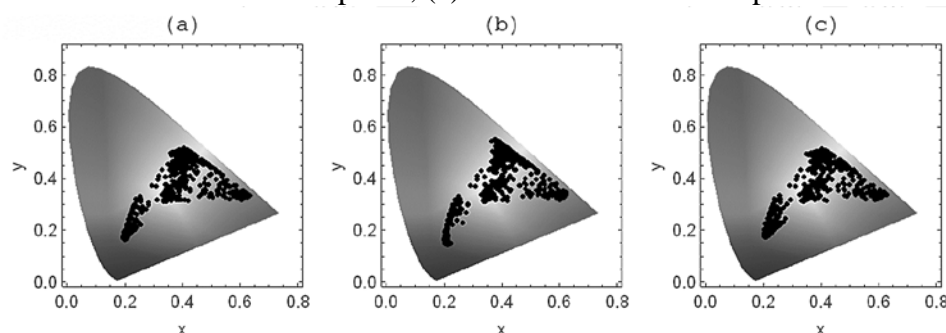


Slika 4. Prikaz opsega boja slike zasićenih tonova u CIELAB prostoru boja. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je apsolutno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil

Razlike u opsezima boja prikazanih u CIELAB prostoru boja pri korišćenju relativno kolorimetrijskog i perceptualnog načina mapiranja bili su gotovo neprimetni pa su isti izostavljeni iz prikaza. Stoga su u nastavku prikazani spomenuti opsezi boja u hromatskom dijagramu. Slika 5 prikazuje raspored boja fotografija konvertovanih sa relativno kolorimetrijskim načinom mapiranja, dok su isti prikazi za slučaj perceptualnog pristupa dati na slici 6.



Slika 5. Prikaz opsega boja slike zasićenih tonova u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišten je relativno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated profil



Slika 6. Prikaz opsega boja slike zasićenih tonova u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišten je perceptualni način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil

Na osnovu gamuta prikazanih na slikama 5 i 6 može se zaključiti da se u slučaju primene relativno kolorimetrijskog i perceptualnog mapiranja dobijaju gotovo identični opsezi boja konvertovanih slika. I u ovom slučaju primenom *ISO Coated v2* profila dobijaju se veća odstupanja u odnosu na preostala dva korišćena profila, kao i veći broj zasićenih zelenih tonova.

Ukupan broj boja detektovanih na konvertovanim CMYK slikama zasićenih tonova prikazan je u tabeli 2. Na osnovu prikazanih rezultata može se primetiti da je broj boja CMYK slika znatno manji u odnosu na broj boja RGB slika (tabela 1). U slučaju apsolutno kolorimetrijskog načina mapiranja najveći broj boja se zadržava korišćenjem *Coated FOGRA39* profila, dok su u preostalim slučajevima boji rezultati postignuti *ISO Coated v2* profilom. U tom smislu, objektivni rezultati u potpunosti odgovaraju vizuelnim procenama.

Pored toga, može se primetiti da se korišćenjem relativno kolorimetrijskog i perceptualnog načina mapiranja postiže znatno veći opseg boja u poređenju sa apsolutno kolorimetrijskim mapiranjem. Uzimajući u obzir opseg boja RGB slike (slika 2a) i princip apsolutno kolorimetrijske konverzije ovakav rezultat je i očekivan.

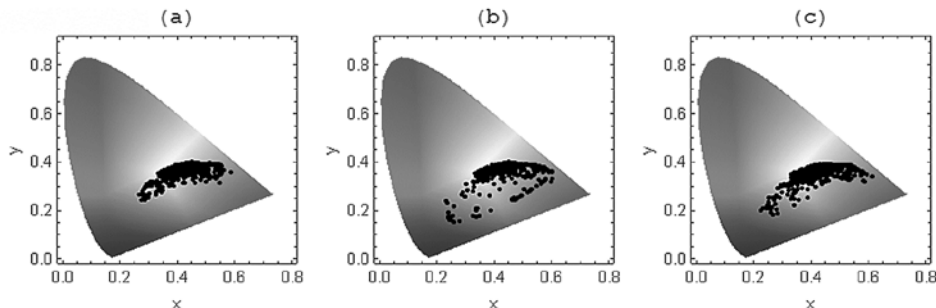
Tabela 2. Ukupan broj različitih boja detektovan na CMYK digitalnim slikama zasićenih tonova u zavisnosti od korišćenog profila i načina mapiranja

Način mapiranja \ Profil	Coated FOGRA39	ISO Coated v2	U.S. Sheetfed Coated v2
Apsolutno kolorimetrijski	83205	81582	83085
Relativno kolorimetrijski	86483	87480	85462
Perceptualni	86686	86717	85756



### Rezultati procene opsega boja slika sa tonovima kože

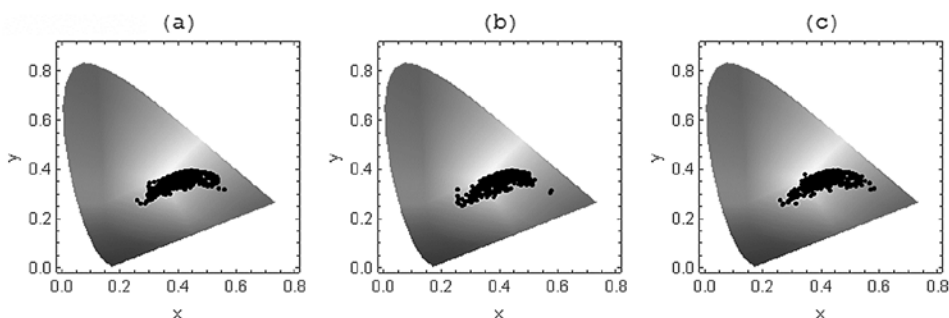
Procenom rasporeda boja slika sa tonovima kože konvertovanih apsolutno kolorimetrijskim i perceptualnim načinom mapiranja u CIELAB prostoru boja nisu primećene značajne razlike. Stoga su navedeni grafici izostavljeni iz prikaza rezultata. Na slici 7 prikazan je opseg boja slika konvertovanih u definisane profile sa apsolutno kolorimetrijskim načinom mapiranja.



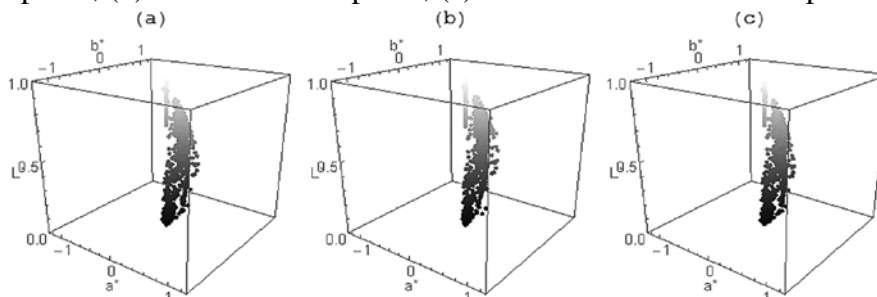
Slika 7. Prikaz opsega boja slike sa tonovima kože u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je apsolutno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil

Sa slike se može primetiti da su u datom slučaju postignute velike razlike sa promenom ciljnog prostora boja, pri čemu se najveći opseg boja postiže primenom *ISO Coated v2* profila (slika 7b). Iako se ovim profilom zadržava manje boja u nezasićenim ljubičastim tonovima, osigurava se postizanje većeg zasićenja duž purpurne linije (zasićeni tonovi od ljubičaste ka crvenoj boji) i zadržava se veći broj izvornih boja slike (slika 2b). Najmanji opseg boja u ovom slučaju postiže se *Coated FOGRA39* profilom.

Slike 8 i 9 prikazuju opsege boja digitalnih slika konvertovanih definisanim profilima, pri čemu je primenjen relativno kolorimetrijski način mapiranja.



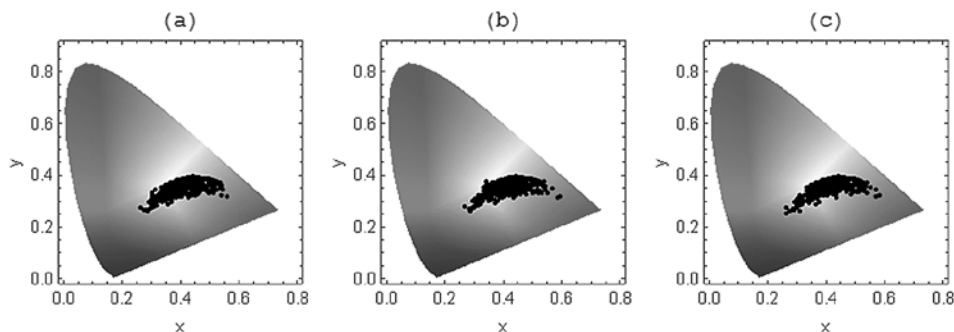
Slika 8. Prikaz opsega boja slike sa tonovima kože u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je relativno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil



Slika 9. Prikaz opsega boja slike sa tonovima kože u CIELAB prostoru boja. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je relativno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil

U poređenju sa apsolutnim načinom mapiranja (slika 7), razlike u postignutim gamutima sa promenom profila su u ovom slučaju mnogo manje. Najmanji opseg boja postiže se primenom *Coated FOGRA39* profila, dok se najmanja zasićenost crvenih tonova dobija primenom *ISO Coated v2* profila.

Veoma slični rezultati postignuti su pri konverziji slika sa perceptualnim načinom mapiranja (slika 10). U ovom slučaju razlike u opsezima boja sa promenom ciljnog prostora boja gotovo da i ne postoje.



Slika 10. Prikaz opsega boja slike sa tonovima kože u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je perceptualni način mapiranja i (a) *Coated FOGRA39* profil, (b) *ISO Coated v2* profil, (c) *U.S. Sheetfed Coated v2* profil

U tabeli 3 prikazani su rezultati procene broja boja slika tonova kože konvertovanih sa preciziranim podešavanjima. Na osnovu prikazanih vrednosti može se zaključiti da korišćeni profili ne utiču na broj reprodukovanih boja ukoliko se prilikom konverzije koriste relativno kolorimetrijski i perceptualni načini mapiranja – u oba slučaja postignute su gotovo identične vrednosti (broj reprodukovanih boja). Pri korišćenju apsolutno kolorimetrijskog načina mapiranja najmanji broj boja slike postiže se u slučaju primene *Coated FOGRA39* profila, dok su u preostala dva slučaja vrednosti prilično izjednačene.

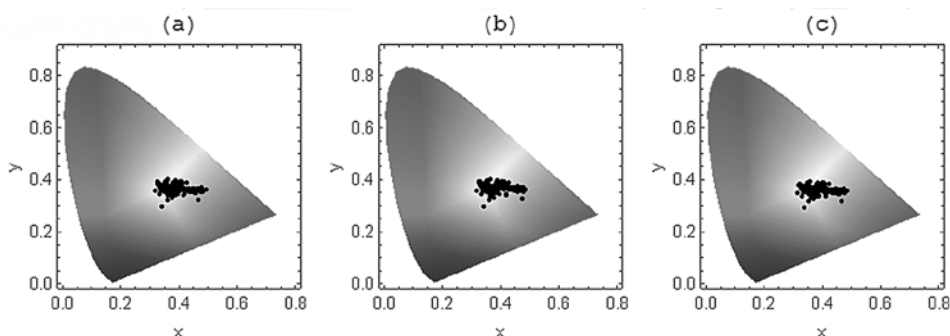
Tabela 3. Ukupan broj različitih boja detektovan na CMYK digitalnim slikama tonova kože u zavisnosti od korišćenog profila i načina mapiranja

Način mapiranja \ Profil	Coated FOGRA39	ISO Coated v2	U.S. Sheetfed Coated v2
Apsolutno kolorimetrijski	32908	33445	33426
Relativno kolorimetrijski	33452	33452	33451
Perceptualni	33452	33452	33451

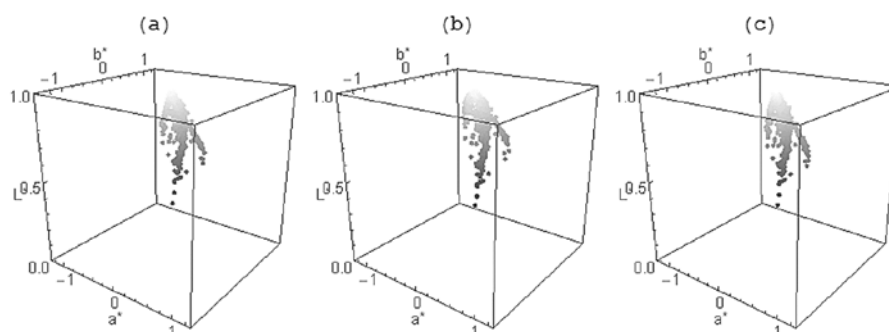
Pored toga, može se primetiti da je u ovom slučaju razlika u broju boja postignutih sa kolorimetrijskim načinima mapiranja mnogo manja u poređenju sa vrednostima dobijenim za sliku zasićenih tonova. Ovaj rezultat može se objasniti činjenicom da je inicijalni opseg boja slike sa tonovima kože bio znatno manji u odnosu na sliku zasićenih tonova (slika 2a i 2b), te da prilikom konverzija nije došlo do velike promene inicijalnog rasporeda boja.

### Rezultati procene opsega boja slika pastelnih tonova

Opsezi boja slika pastelnih tonova konvertovanih sa apsolutno kolorimetrijskim načinom mapiranja prikazani su na slikama 11 i 12. Slika 11 prikazuje spomenute opsege u hromatskom dijagramu, dok je na slici 12 dat trodimenzionalni prikaz rasporeda boja slika u CIELAB prostoru boja.



Slika 11. Prikaz opsega boja slike pastelnih tonova u hromatskom dijagramu. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je apsolutno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil



Slika 12. Prikaz opsega boja pastelnih tonova u CIELAB prostoru boja. Prilikom RGB-CMYK konverzije korišćen je apsolutno kolorimetrijski način mapiranja i (a) Coated FOGRA39 profil, (b) ISO Coated v2 profil, (c) U.S. Sheetfed Coated v2 profil

Na osnovu datih prikaza može se zaključiti da u slučaju konverzije slika pastelnih tonova nema promene reprodukovanog gamuta sa promenom korišćenog profila. Takođe, gamuti postignuti sa relativno kolorimetrijskim i perceptualnim načinom mapiranja bili su vizuelno identični gamutima datim na slikama 11 i 12 pa su izostavljeni iz prikaza rezultata.

Zaključci vizuelnih procena potvrđeni su i rezultatima prikazanim u tabeli 4. Na osnovu broja reprodukovanih boja može se zaključiti da kod konverzije slika pastelnih tonova nema značajne razlike u reprodukovanim bojama sa promenom načina mapiranja (naročito u slučaju relativno kolorimetrijskog i perceptualnog mapiranja gde su dobijeni identični rezultati), niti navedena razlika postoji sa promenom ciljnog prostora boja.

Tabela 4. Ukupan broj različitih boja detektovan na CMYK digitalnim slikama pastelnih tonova u zavisnosti od korišćenog profila i načina mapiranja

Način mapiranja \ Profil	Coated FOGRA39	ISO Coated v2	U.S. Sheetfed Coated v2
Apsolutno kolorimetrijski	25082	25093	25070
Relativno kolorimetrijski	25131	25131	25131
Perceptualni	25131	25131	25131

Ovakav rezultat nimalo ne iznenađuje s obzirom na činjenicu da je opseg boja izvorne slike (slike u AdobeRGB prostoru boja) veoma mali i ne poseduje boje koje su van opsega boja korišćenih profila. Stoga prilikom RGB-CMYK konverzije ovakvih slika ne dolazi do promena u pozicijama boja definisanih u uređajno nezavisnim prostorima boja.

## ZAKLJUČCI

Izborom odgovarajućih podešavanja prilikom pripreme digitalnih originala za štampu osigurava se kvalitet njihove reprodukcije. Budući da su digitalne fotografije uglavnom dostupne u RGB prostoru boja, prilikom RGB-CMYK konverzije vrlo često dolazi do promene u izgledu boja. Navedene promene izraženije su u slučaju većih odstupanja u izabranim prostorima boja. Kako su u sistemima za upravljanje bojama konverzije boja definisane profilima boja, u ovom radu ispitan je uticaj standardnih CMYK profila na opseg boja digitalnih slika. U radu su korišćena tri tipa slika koje su se razlikovale po svom tonalitetu, dok su pored korišćenih profila boja varirani i načini konverzije boja van opsega ciljnog profila (načini mapiranja boja).

Na osnovu vizuelne procene gamuta konvertovanih slika i analize broja različitih boja koje su na njima detektovane došlo se do zaključka da tip izlaznog profila nema uticaja pri konverziji slika pastelnih tonova, ima neznatnog uticaja pri konverziji slika na kojima dominiraju tonovi kože i velikog uticaja pri konverziji slika zasićenih tonova. Navedeni zaključci su relevantni za profile korišćene u radu. Pri konverziji slika zasićenih tonova najveći opseg boja postignut je primenom *Coated FOGRA39* profila (u slučaju apsolutno kolorimetrijskog načina mapiranja) i *ISO Coated v2* (pri korišćenju relativno kolorimetrijskog i perceptualnog mapiranja). Profil definisan od strane ISO pokazao se kao optimalan i pri konverziji slika sa tonovima kože (sa apsolutno kolorimetrijskim mapiranjem), dok u slučaju relativno kolorimetrijskog i perceptualnog mapiranja nisu uočene značajne razlike u reprodukovanim bojama sa promenom korišćenih profila.

Takođe, pokazano je da način konverzije ima uticaja na opseg reprodukovanih boja samo u slučajevima velikog odstupanja između izvornog i ciljnog prostora boja, što je i očekivano. U slučajevima kada su boje slike grupisane unutar spomenutih opsega boja način konverzije nema uticaja na reprodukciju. Pored spomenutog, primećeno je da promena izlaznog profila i načina konverzije primarno utiče na zasićenost i ton boje, dok svetlina uglavnom ostaje nepromenjena (razlike u svim posmatranim gamutima primetne su uglavnom na hromatskom dijagramu, dok CIELAB prikazi nisu ukazali na postojanje razlika u svetlini). Navedeni zaključci mogu biti iskorišćeni za preciziranje adekvatnih podešavanja prilikom pripreme digitalnih fotografija za štampu.

## LITERATURA

- [1] Sharma, A.: Understanding Color Management, Delmar Learning, Clifton Park (2004) pp. 30-33.
- [2] Fraser, B., Murphy, C. and F. Bunting: Real World Color Management, Second Ed., Peachpit Press, Berkeley (2005), pp. 72-110.
- [3] Homann, J-P.: Digital Color Management, Springer, Heidelberg (2009) pp. 77-152.
- [4] Green, P.: Color Management, Understanding and Using ICC Profiles, Wiley, IS&T, Chichester (2010). p. 20-24.
- [5] European Color Initiative: First Printing Conditions for ISO 12647-2:2013 (Online). Dostupno na: <http://www.eci.org/en/colorstandards/offset> (12.08.2016.)
- [6] International Color Consortium: What is FOGRA39? (Online). Dostupno na: <http://www.color.org/fogra39.xalter> (12.08.2016.)
- [7] Novaković, D., Karlović, I., Tomić I.: Black point compensation and its influence on image appearance, JGED Journal of Graphic Engineering and Design, 1(1), (2010), 9-15.

## **COLOR GAMUT DIFFERENCE ASSESSMENT IN DEPENDNACE OF RENDERING INTENT IN OFFSET PRINTING**

Ivana Tomić, Sandra Dedijer, Magdolna Pál, Gojko Vladić, Živko Pavlović

University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, Novi Sad, Serbia

tomic@uns.ac.rs, dedijer@uns.ac.rs, apro@uns.ac.rs, vladicg@uns.ac.rs, zivkopvl@uns.ac.rs

In color management systems the manner of transforming colors of an image from RGB to CMYK color space is determined by a color profile. Besides the selected profile, a significant influence on the abovementioned transformation has the rendering intent, specified in accordance with the end-use application. In practical application CMYK color spaces are chosen with respect to the substrate and the printing technique, where standardized color spaces, defined by the international organization for standardization (ISO), or relevant associations, committees and companies (GRACol, SWOP or Fogra), are widely used. The differences between standard CMYK color spaces are usually small, but in some cases may lead to the visually notable difference in the reproduced colors. Thus, this study attempts to define differences in gamuts of digital images converted to the most common standard CMYK color spaces. The goal of the study is to define the color profile which enables achieving the widest gamut in offset printing (with respect to ISO 12647-2:2013). The assessment was performed on three types of images which differed by their tonality (images with dominant saturated and pastel tones, as well as the colors of the skin). Another variable parameter during the conversions from RGB to the selected CMYK color spaces was the rendering intent, where perceptual and colorimetric (both relative and absolute) intents were employed. The obtained results pointed out the significance of using the standardized profiles in the color management systems and created a starting point for establishing a set of recommendations for their practical application.

Key words: color profiles, color spaces, rendering intents

## INFLUENCE OF THE PRINTING PLATE QUALITY ON IMAGE REPRODUCTION IN SCREEN PRINTING

Scientific paper

\*Sanja Mahovic Poljacek<sup>1</sup>, Tamara Tomasegovic<sup>1</sup>, Gordan Vugrek<sup>1</sup>, smahovic@grf.hr

<sup>1</sup>University of Zagreb Faculty of Graphic Arts, Getaldiceva 2, 10000 Zagreb, Croatia

Screen printing is a reproduction technique used in wide application ranges; from artistic reproduction to industrial sector. It can be used for transferring of the printing inks on different substrates and for transferring different technical coatings. It is a process in which the printing ink is transferred through a screen printing stencil (printing plate) on the printing substrate. The quality of reproduced image depends on number of factors, i.e. the fineness of the screen, the diameter of the screen threads; type of weaving, mesh openings and the percentage of open area between weaved threads. Nevertheless, by considering the fact that printing stencil should be made by exposure of emulsion layer applied on the screen mesh, the colour of the mesh has the significant influence on the quality of reproduction of very detailed images.

In this paper the quality of reproduced images has been evaluated by modification of exposure times of emulsion layer and by changing the colour of the mesh. The white and the yellow mesh have been used. Other parameters in the printing plate production process have been constant. The quality of reproduced images has been evaluated by measuring of surface coverage of defined fields on the printing plate as well as by measuring the dimensions of image elements. Microscopic evaluation has been made as well. The results have shown the influence of the mesh colour, emulsion layer thickness and different exposure times on deformations of image elements. These results can be used for defining the recommendation parameters in the printing plate procedure for reproduction of fine illustrations and images.

Key words: printing plate, exposure, mesh colour, reproduction quality.

### INTRODUCTION

Screen printing is a printing technique widely used as it is suitable for printing on various printing substrates and for variable applications (textile printing, special effects, printed electronics etc.) [1-3]. Printing plates for screen printing consists of a mesh that is stretched on a frame (Figure 1).

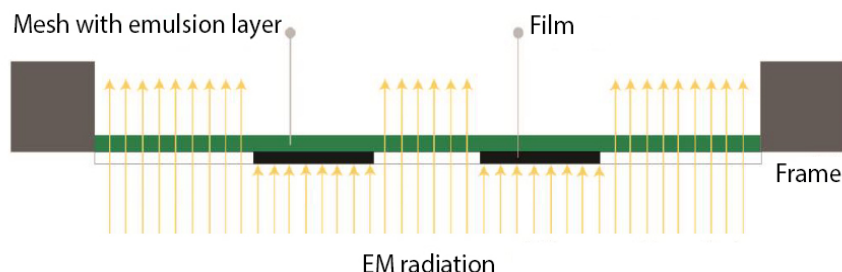


Figure 1. Exposure of the screen printing plate

Parts of the network which do not let ink through are closed cells (non-printing areas), while the printing elements consist of the opened cells. In the process of printing, the ink is pushed through the printing elements on the mesh to the printing substrate, which is placed under the mesh [4-5]. Printing plate for screen printing is produced by exposing the mesh covered with photoactive

emulsion through the film carrying the image. Transparent areas on the film let the light pass, causing the photochemical reaction in the emulsion layer. The exposed parts of the emulsion layer on the mesh become insoluble in the rinsing agent and form the non-printing areas. After the exposure follow the rinsing (most often in water) and drying of the printing plate [6].

Various parameters influence the quality of the screen-printed product. Features of the mesh such as thread (line) count/cm, material of which the mesh is made, the tension of the mesh etc. greatly affect the quality of the image transfer to the mesh surface, and consequently the reproduction quality [7-8]. Specifically, the colour of the mesh plays a significant role in the reproducibility of the fine details by means of the screen printing. Since the emulsion used in the printing plate production is sensitive to violet and blue wavelengths, scattering and reflection of the light in/on the threads of white mesh will result with the photochemical reaction occurring under the areas of film that present the future printing elements (Figure 2.a) [9].

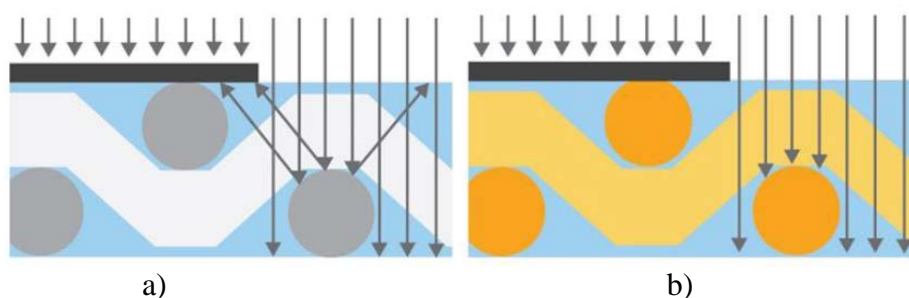


Figure 2. Light incidence during the exposure of : a) white mesh, b) yellow mesh

Therefore, when reproducing the image with fine details such as thin lines, yellow mesh can be used instead of the white one in order to minimize the loss of fine details (Figure 2.b). Beside the colour of the mesh, the duration of the exposure and the thickness of the emulsion layer need to be adjusted to obtain the optimal results [10 - 11].

The aim of this paper is to assess the differences between the reproducibility of fine details and the transfer of the coverage values to white and yellow mesh of high line/cm count with variations in the duration of the exposure and the thickness of the emulsion layer. Since these two parameters are not standardized in the screen printing plate production procedure, this research will provide a useful insight in the effects of the named parameters on the quality of the image transferred to the surface of the mesh.

## MATERIALS AND METHODS

In this research, screens with white and yellow mesh of 120 lines/cm and 140 lines/cm, respectively, were used. Two screen printing plates with different emulsion layer thickness were prepared for each mesh colour. The variation of the emulsion thickness on the mesh was obtained by applying one and two layers of the emulsion directly on the mesh and measuring their thickness by means of SaluTron D4-Fe gauge [12].

The thicknesses of the emulsion layer for each printing plate are given in the Table 1:

Table 1. Thicknesses of the emulsion layers on screens

	1 layer of emulsion	2 layers of emulsion
White mesh	46.91 $\mu\text{m}$	50.15 $\mu\text{m}$
Yellow mesh	45.98 $\mu\text{m}$	58.59 $\mu\text{m}$

Diazo-based photosensitive emulsion was applied to both sides of the meshes and then dried. The dryness of the emulsion layer was checked by means of SEFAR Humicheck device [13]. After drying, the second emulsion layer Screens with two emulsion layers was applied to the screens with 2-layer emulsion. After drying, the screens were exposed in Expos-it VASTEX device, model E2331 [14]. Test image used to analyze the transfer of the features to the screen surface was a standard KIWO ExpoCheck – a two-sheet film consisting of the repeated series of control elements including the coverage value range from 0% - 100% and fine elements such as straight and circular lines on one sheet; and the other sheet with gradient grayscale fields that was put underneath the first sheet during the exposure in order to simulate the variation of the exposure [15]. As the grayscale fields transmit different amounts of the light gradually, each of them had an assigned exposure factor ranging from 0.1x to 1x of the set exposure. Set duration of the exposure was 2 minutes. Chosen fields for analysis in the experimental part of this research were set exposed for 0.1x, 0.3, 0.5x, 0.7x and 1x of the set exposure, corresponding to the duration of the exposure of 12, 36, 60, 84 and 120 s, respectively. Rinsing of the exposed screens was performed by water, followed by drying.

Measurements of the width of the fine lines formed on the screen and the calculations of the coverage values were performed by means of the several instruments and devices. Microscopy in combination with a camera was used to capture the magnified images of the fields on the produced screens. After that, obtained images were processed by means of ImageJ, an open-source program support for the image analysis (Figure 3.) [16].

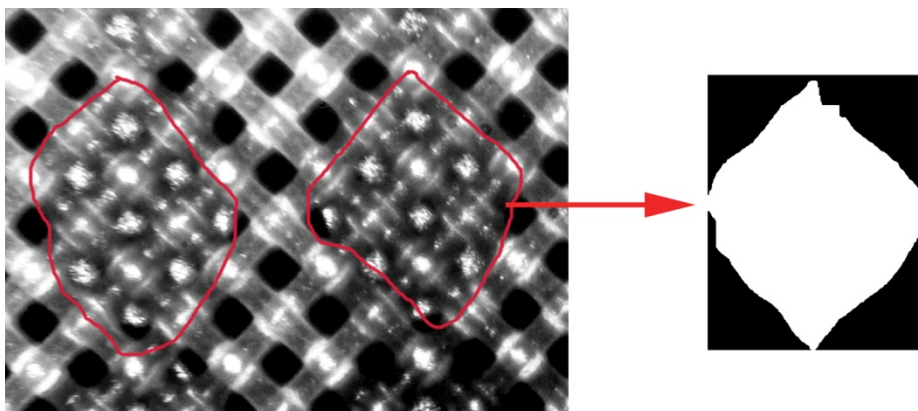


Figure 3. Microscopic image of the screen elements (left) and the image of the element processed in ImageJ (right)

ImageJ can provide the information about the surface coverage and the dimensions of the image elements by processing and converting the image to bitmap and then counting pixels. Thereby, the information on the influence of three parameters on the transfer of the image to the screen could be monitored: the duration of the exposure, the thickness of the emulsion layer and the colour of the mesh.

## RESULTS AND DISCUSSION

Measurement and analysis methods used in this research displayed the changes in the quality of the image transfer from the film to the screen printing plate depending on the exposure duration, emulsion layer thickness and the colour of the mesh.

Visual comparison of the coverage values (cv) transferred to the yellow screen with one and two emulsion layers in dependence on the exposure duration are presented in Figures 4. - 5.



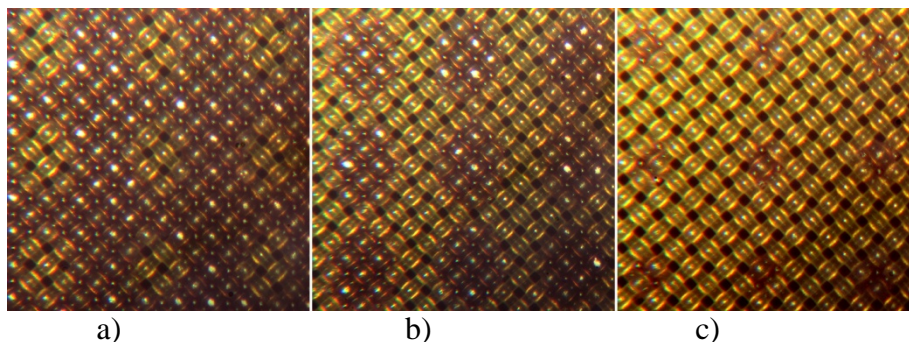


Figure 4. Printing elements on the yellow mesh covered with one emulsion layer and 120 s of the exposure: a) 30% cv, b) 70% cv, c) 95% cv

In Figure 4. a – c, correctly formed printing and non-printing elements can be observed. The duration of the exposure of 120 s is sufficient to complete the photochemical reaction of the emulsion layer in order for it to adhere optimally to the mesh and be not washed away during the rinsing process. On the other hand, Figure 5. a – c displays the poor definition of the formed non-printing elements. Since the exposure duration of 12 s was too short for the photochemical reaction to be performed completely, some non-printing elements at 95% cv have been washed away in the rinsing process, while non-printing elements in lower coverage areas display the incorrect shape and are partially damaged. Furthermore, it is visible that thicker emulsion layer resulted with edges of the printing/non-printing elements that are not incorporated into the mesh structure and can therefore easily be mechanically damaged in the printing process.

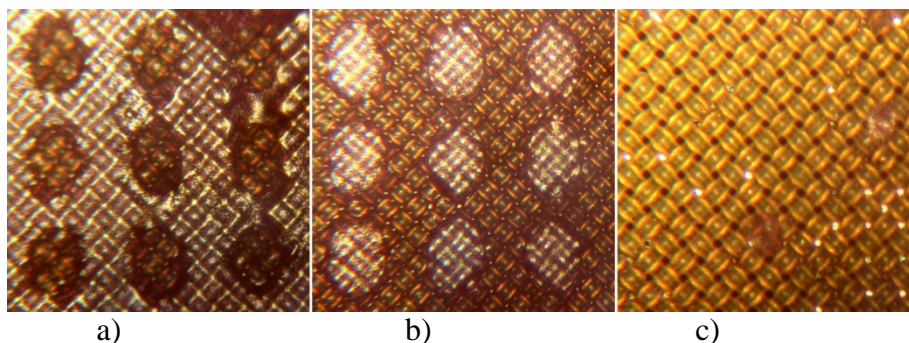


Figure 5. Printing elements on the yellow mesh covered with two emulsion layers and 12 s of the exposure: a) 30% cv, b) 70% cv, c) 95% cv

Figures 6. and 7. display the differences in the width of the fine lines on test images on different screen samples.

First of all, it is visible that the differences in the emulsion layer thickness are not sufficient to cause the significant change in the thickness of the fine lines, like they cause the changes in the transfer of the coverage values. However, the width of the lines is obviously affected by the duration of the exposure for the white mesh (Figure 6.). Due to the expressed dispersion and reflection of the light on the white mesh threads after the prolonged exposure, width of the fine lines decreases as the photochemical reaction occurs under the image area on the film.

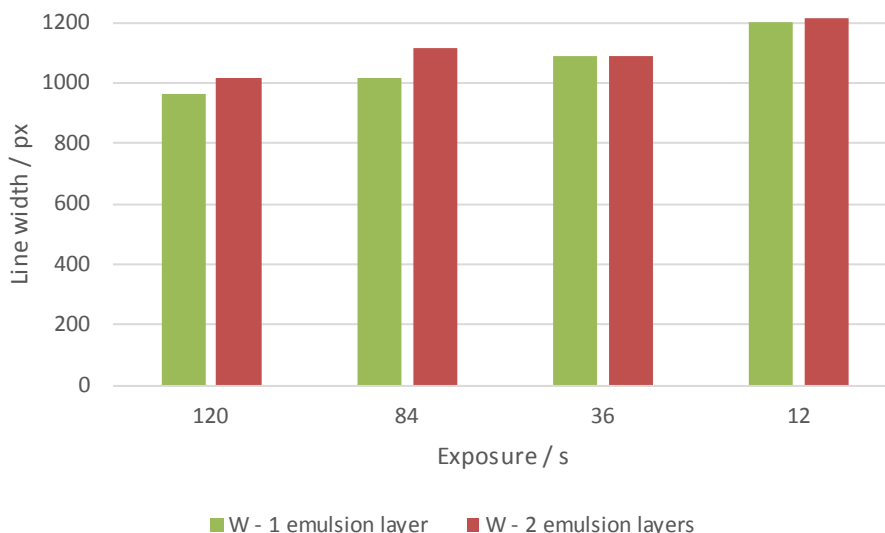


Figure 6. Differences in the width of the lines on the white mesh

Figure 7. displays the differences in the width of the reproduced lines on the yellow mesh. It is important to state that the lines were not correctly formed on the samples exposed for 60 s or less, especially for the mesh with two layers of the emulsion. Since the yellow mesh absorbs the purple and blue wavelengths the emulsion layer is sensitive to, there is not enough radiation penetrating the emulsion layer and causing the photochemical reaction. This causes solubility of the non-printing elements in the rinsing process. However, formed lines display no significant difference of the width in dependence on the exposure duration, proving that yellow mesh is not as sensitive as white one when reproducing fine elements.

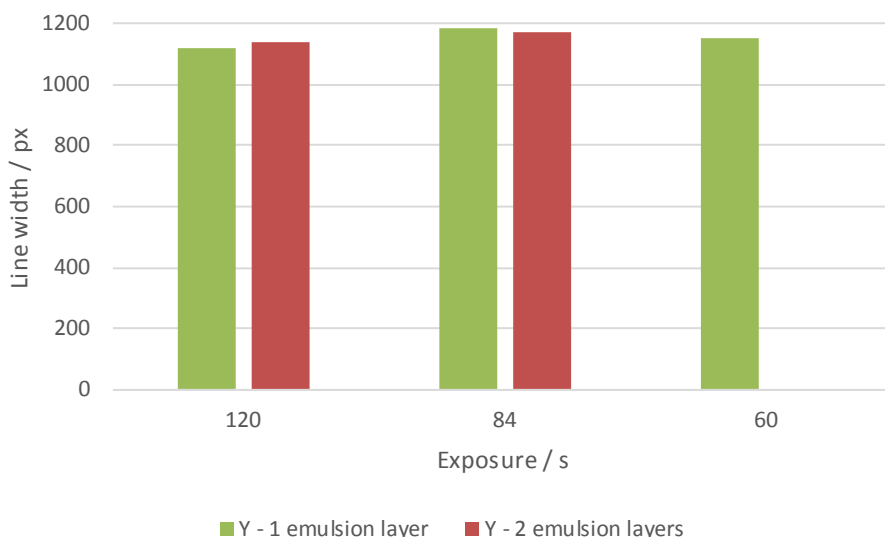


Figure 7. Differences in the width of the lines on the yellow mesh

In Figures 8. – 12. one can see the coverage values on the screens in relation to the emulsion layer thicknesses and the duration on the exposure. Marked curves ( $\times 0.1$  –  $\times 1$ ) present the coefficient of the exposure duration that is multiplied by the maximal exposure of 120 s.

Effect of the photochemical reaction occurring under the image areas on the film is expressed for the screen with white mesh (Figures 8. and 9.). Prolonged exposure results with the gradual decrease of the coverage values in the whole tonal range. The effect of the thickness of the emulsion

layer is also visible. Comparing Figure 8. and Figure 9., one can see that the transfer of the coverage values is more uniform on the screen with two emulsion layers. However, the maximal calculated coverage values for nominal coverage of 95% is 84.89% for the screen coated with one emulsion layer and exposed for 120 s.

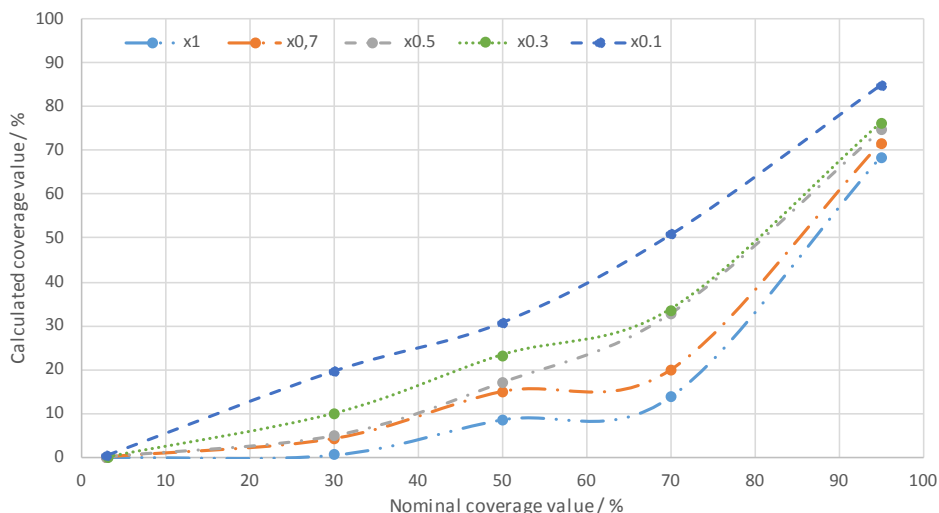


Figure 8. Coverage values on the white mesh coated with one emulsion layer

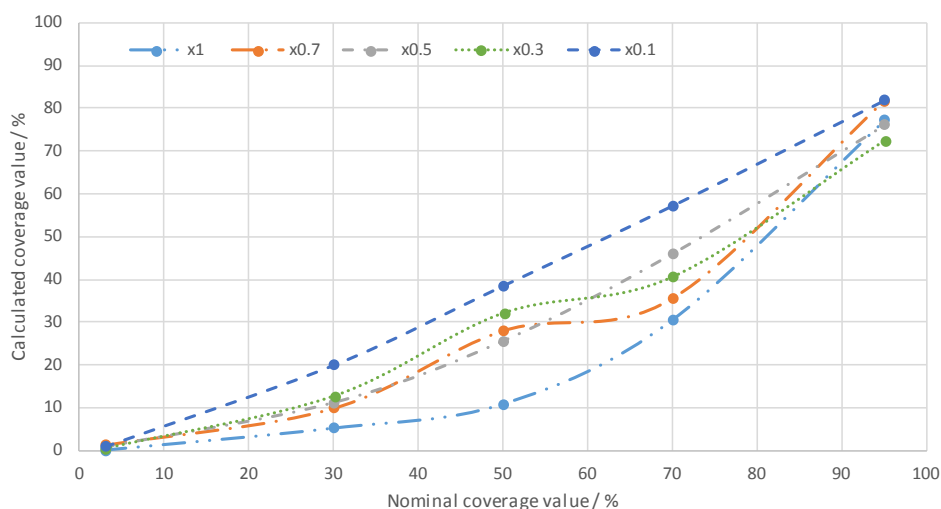


Figure 9. Coverage values on the white mesh coated with two emulsion layers

The effect of the duration of the exposure is less significant for the yellow mesh (Figure 10. and Figure 11.). Since the mesh absorbs the radiation causing the photochemical reaction, the effect of the duration of the exposure on the coverage values is not as expressed as for white mesh. However, the exposure duration for two layers of the emulsion on the yellow mesh needs to be carefully adjusted in order to enable the completion of the photochemical reaction throughout the whole depth of the emulsion. If the exposure is too short, parts of the emulsion on the non-printing areas will be washed away in the rinsing process. In this experiment, exposure shorter than 60 seconds for yellow mesh with two emulsion layers resulted with this occurrence and those samples could therefore not be incorporated in the diagram (Figure 11.). Nevertheless, the decreased deformation of the formed elements on the yellow mesh has a positive effect on the deviations in the reproducibility of the fine details. If the thickness of the emulsion layer is optimal, the fineness of

the reproduced image is not affected by the deformations occurring during the exposure of the white mesh.

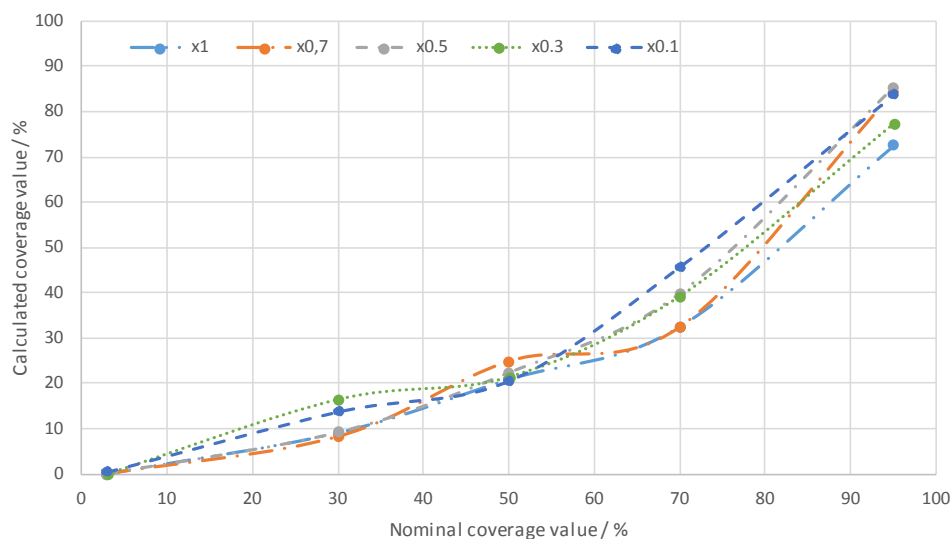


Figure 10. Coverage values on the yellow mesh coated with one emulsion layer

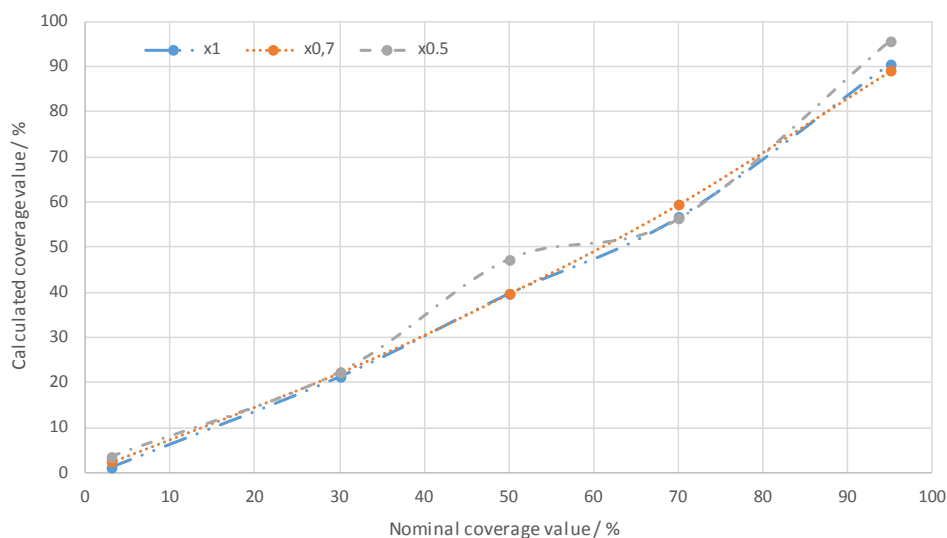


Figure 11. Coverage values on the yellow mesh coated with two emulsion layers

## CONCLUSIONS

The aim of this paper was to evaluate the quality of reproduced images on the screen printing plate by modification of thickness and the exposure duration of emulsion layer and by changing the colour of the mesh. Thereby, the effects of these parameters on the reproduction quality could be assessed and the recommendation for the choice of the screen can be made.

This research has shown that the changes of the dimensions of the fine elements are significantly caused by the incidence of the light under the image area on the film on white mesh, with relatively low window for the adjustment of the optimal exposure duration. Lowest possible duration of the exposure for the white mesh is therefore crucial for obtaining the optimal quality of the image. On the other hand, yellow mesh proved to enable more uniform transfer of the coverage values to the

surface of the screen, without the expressed deformation of the image or the significant influence of the prolonged exposure. However, the duration of the exposure of yellow mesh needs to be adjusted to the thickness of the emulsion layer in order to perform the photochemical reaction correctly. Once these production parameters are synchronized, yellow mesh will enable more precise transfer of the coverage values to the screen and therefore more detailed regulation of the dot gain on the print than the white mesh.

## LITERATURE

- [1] Faine, B.: The New Guide to Screen Printing, North Light Books, United States (2001).
- [2] History of screen printing (Online). Available at: <http://www.edcmktg.com/history-of-screen-printing/>, Executive Data, 15.8.2016.
- [3] Screen Printing Association International: Technical guidebook of the screen printing industry, Screen Printing Association International, Fairfax (1984).
- [4] Novaković, D. and Kašiković, N.: Propusna štampa, FTN Izdavaštvo, Novi Sad (2013).
- [5] Sefar AG, Tiskarski odjel: Priručnik za sitotiskare, Hrvatska Udruga Sitotiskara, Zagreb (1999.).
- [6] Gojo M. and Mahović Poljaček, S.: Osnove tiskovnih formi, Sveučilište u Zagrebu, Grafički fakultet, Zagreb (2013).
- [7] Future of screen printing (Online). Available at: <http://www.fespa.com/news/industry-news/the-future-of-screenprinting>, 15.8.2016.
- [8] Screen printing technology (Online). Available at: <http://www.screenweb.com/content/forecasting-future-screen-printingtechnology#>. Vd-RUPmqpBc, Screen Web, 15.8.2016.
- [9] Batušić, S.: Nove mogućnosti reprodukcije specijalnih efekata tiskovnom formom za propusni tisak, Diplomski rad, Zagreb, Grafički fakultet, 2015.
- [10] Fabijanić, T.: Utjecaj fotoaktivnog sloja na reprodukciju kod tiskovne forme za propusni tisak, Završni rad, Zagreb, Grafički fakultet, 2014.
- [11] Tuksar, D.: Zavisnost reprodukcije motiva o linijaturi mrežice tiskovne forme, Završni rad, Zagreb, Grafički fakultet, 2014.
- [12] SaluTron D4-Fe gauge (Online). Available at: [http://www.salutron.de/English/PDF/salutron\\_d4\\_d5.pdf](http://www.salutron.de/English/PDF/salutron_d4_d5.pdf), Salutron, 15.8.2016.
- [13] Sefar Humicheck (Online). Available at: <http://www.sefar.com/en/609/Sefar-Screen-Printing-Accessories.htm?Slider=Measurement+devices&Product=2092168&pc3Scroll=0x684>, 15.8.2016.
- [14] VASTEX exposure unit (Online). Available at: <http://www.advancedscreenprintsupply.com/NEW%20SITEPDFS/VASTEX%20BROCHURES/Exposit%20Exposing%20Unit%20Manual.pdf>, Vastex Screen Printing Equipment. 15.8.2016.
- [15] KiwoExpoCheck (Online). Available at: <http://www.kiwo.com/expo-check/>, 15.8.2016.
- [16] ImageJ user guide (Online). Available at: <https://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/user-guide.pdf>, 15.8.2016.

## MICROCAPSULES PROPERTIES AND THEIR APPLICATION USING DIFFERENT PRINTING TECHNIQUES

Professional paper

\*Rastko Milošević<sup>1</sup>, Nemanja Kašiković<sup>1</sup>, Živko Pavlović<sup>1</sup>, Urška Stanković Elesini<sup>2</sup>, Raša Urbas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, Serbia,  
rastko.m@uns.ac.rs

<sup>2</sup>University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Graphic Arts and Design, Slovenia

Microcapsules are small spheres, which differ in their morphology and size. Often they consist of two parts: the core and the shell. Depending on the encapsulated core material, microcapsules are today used in various fields of application, such as in medicine, pharmacy, agriculture, construction, chemical and food industry, biotechnology, electronics, as well as in printing and textile industry. In order to fulfill their functionality, microcapsules have to be applied to the target areas of the substrate material without damage, using different application techniques – mainly by coating, spraying and printing technologies. The aim of this review paper is to give a general overview of the microcapsules properties, production techniques used in the printing industry, and their applications within the printing industry.

Key words: microcapsules, graphic arts industry, printing technologies

### INTRODUCTION

Microcapsules are small spheres, which usually consist of two parts – the core (the inner part) and the shell (the outer part). The core is usually an active substance, which can be in the form of solid, liquid or gas, while the shell is most often made of natural or synthetic polymers and serves to protect the core material [1]. The basic idea of the microencapsulation process is to entrap the core inside the shell, thus enabling the encapsulated material to reach the area of action without being affected by the environment [2, 3]. A wide variety of core materials such as pigments, dyes, monomers, catalysts, curing agents, flame retardants, plasticizers, and nanoparticles can be encapsulated. The shells may have regular or irregular shape and are classified as mononuclear, poly-nuclear and matrix type (Figure 1). They can be permeable, semi-permeable or impermeable [1]. The microcapsule microscopic size is probably one of their most important properties, due to which the consumption of the core active agent is substantially lower compared to, for example, direct application of the liquid active agent [2, 4].

Microcapsules that are used in the graphic industry are mostly obtained by the following microencapsulation techniques:

- **interfacial polymerization** (e.g. fragrance encapsulation) [5, 6],
- **in situ polymerization** (e.g. fragrance, phase change materials (PCM), essential oils and antimicrobial agents encapsulation) [6-8],
- **emulsification** (e.g. essential oils encapsulation) [9],
- **interfacial polycondensation** (e.g. encapsulation of enzymes) [10],
- **gelatin coacervation** (e.g. perfume encapsulation for aqueous gravure or screen printing inks) [11] and

- **sol-gel process** (e.g. fragrance encapsulation in a polymer matrix) [12],

The first four mentioned microencapsulation techniques are classified among the chemical encapsulation methods, while the last two (gelatin coacervation and sol-gel process) among physico-chemical methods [1]. As the additional physico-mechanical method the ink-jet technology based on the microencapsulation method, used for biomedical applications, is also known [13].

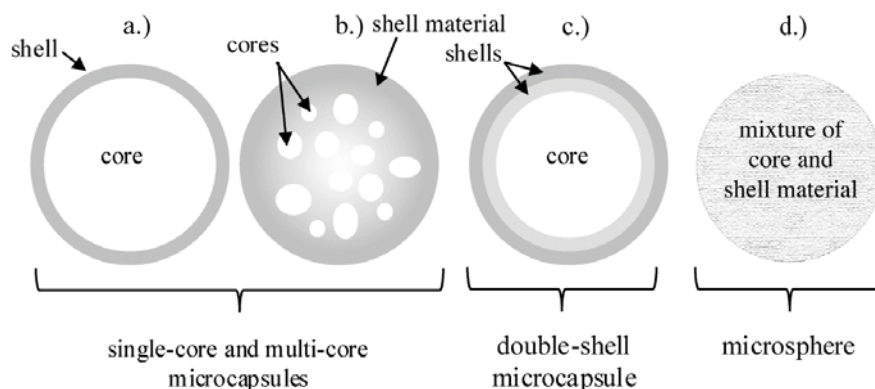


Figure 1. Types of microcapsules

### Examples of use of microcapsules in the printing industry

Printing industry has been one of the first industry which successfully commercialized use of microcapsules. It was the carbonless copy paper, which has been manufactured since 1954 [14, 15]. Today, the main markets involve areas of cosmetics (e.g. microencapsulated perfumes), cosmeo textiles, paper and non-woven materials, graphic arts and printing industry, special coatings in textile industry, odor maskers (e.g. shoe liner) and deodorants, food industry, detergent-phytosanitary products, biotechnology, photography, electronics, medicine, pharmacy, agriculture, construction, waste treatment, chemical industry, photography etc. [16-20].

Microcapsules are used for the production of the **pressure sensitive films**, which are used in packaging, printing and papermaking processes for nip pressure intensity and pressure distribution measurements and control [21, 22]. **Microencapsulated scents** in the form of liquid essential oils can be successfully used in printing applications [23]. Fragrant substances (mostly essential oils) can be produced in the form of fluids, emulsions and fluid solutions, gels and as solids (in the form of microcapsules). They stay enclosed in the (micro)capsule until pressure force is applied, under which microcapsule shell ruptures and releases the core material [24, 25]. These microcapsules are mostly used in „scratch-n-sniff” applications e.g. samples perfume inserts in the newspapers and magazines, promotional advertising campaigns, and „peel-apart” applications for stickers, children's books, cookbooks, etc. [26, 27]. There are special printing inks that contain encapsulated **thermochromic (TC) materials**, which are mainly used for smart packaging, security printing, and marketing activities. The TC materials change their colour in response to the temperature changes, by losing their colour during heating and regaining it during cooling [28-31]. Another microcapsule type that is used in the printing industry (board and paper cups production) are **the expandable microcapsules** (microspheres). They increase bulk, thickness and improve the thermal insulation of the cardboard materials [32]. The expandable microcapsules can be introduced as a “foaming agent” into printing inks, coatings, sealants, adhesives, artificial and genuine leather, paint, non-woven materials, paper and board, coatings for paper and board etc. [33]. Another interesting microcapsules utilization is the **encapsulation of the enzymes** in bioactive paper, biosensors, and



biofuel cells manufacture [10]. For the production of **thermal CTP offset printing plates**, where the plate is imaged using the appropriate light source, the microcapsules in the photo-sensitive layer of the plate burst and release the substance that triggers a chemical reaction, which turns the surface property of the imaged areas of the plate from the ink-repelling to the ink-accepting [14].

The selection of the microencapsulation technology, besides other factors, depends on the microcapsules core material release properties [1]. In the printing industry, microcapsules with several different release properties are commonly used. **External pressure** release mechanism is the firstly developed microcapsule activation mechanism, which enables a breakage of the microcapsule shell and the subsequent release of the encapsulated core material (pressure-sensitive copying papers, deodorants and fungicides for shoes, polishing pastes, aromas and sweeteners in chewing gums, pressure sensitive films for measuring nip pressures) [22, 34]. The microcapsule core material can also be released by the **heat** via burning of the microcapsule walls (used for fire-proof materials such as: wallpapers, carpets, curtains, fire-protecting clothes, and added to plastics and coatings for electric devices and wires), by the **change of pH value** or by the **dissolution of the wall** in the solvent. Microcapsules in special photographic emulsions, light-sensitive papers and toners for photocopiers can also be **decomposed by light** [1, 6, 35].

### Printing techniques for microcapsules transfer

The main advantage of the microcapsules deposition by printing processes is that microcapsules could be evenly applied onto the target areas of the printing substrate [7, 36]. Printing technologies that are used for microcapsules transfer are **screen printing**, **sheet-fed** and **web offset printing** (usually through coating unit), **gravure** and **flexography**, while as printing substrates, different materials can be used such as paper, cardboard, plastic materials. The microcapsules could generally be used in the water-based inks, as well as in the UV and the plastisol inks [10, 11, 14, 23, 37-39]. Digital printing technologies such as **ink-jet**, are not suitable for printing with microcapsules due to clogging of the nozzles unless their size is smaller than 1µm. Only the process based on **valve jet technology** allows the application of the microcapsules with diameters below 10µm [1]. **The electrophotographic printing process** is used for printing of 3D patterns with thermally intumesced electroscopic powders (foam forming microspheres are blended with the powdered ink or toner) [40].

When the microcapsules are printed using **sheet-fed offset** printing technique they need to have adequate size (max. 10µm), because they tend to crack before they reach the surface of the substrate material [41]. The coating units of the **offset printing** presses (through which the microcapsules are usually applied) require high printing pressures to transfer the printing ink onto the substrate material, thus many microcapsules during this phase fracture [42].

Microcapsules are printed in the form of dry microcapsules or microcapsules in water-suspension. Printing with dry microcapsules (mostly used in offset lithography printing process) could be hindered by agglomerates, to which microcapsules are prone during drying. Agglomerates are of sizes 50 µm and more and as such can influence printing process [43]. In screen printing technique the ink path is very short, while in offset, a much longer ink path is used. Offset inking unit consisted of rollers and cylinders that transfers ink or varnish from each other to the substrate material surface [42]. Such inking unit design prevents the passage of big microcapsule agglomerates between rollers and cylinders, which leads to smaller agglomerates as well as a smaller number of agglomerates on the offset prints [42]. In case of screen printing, both dry (in combination with solvent-based inks) and microcapsules in water suspension (in combination with water-based inks) can be used, where the later are much less prone to agglomeration. The printing method itself determines the amount of microcapsules that can be deposited onto the substrate material, where the increase of the varnish or printing ink thickness on the substrate surface will



increase the number of microcapsules in the printed layer [10, 42]. The highest quantity of microcapsules in the prints can be obtained using **screen printing technology** [10, 42].

### Printing recommendations

Different combinations of the ink, the varnish and the microcapsules will inevitably change mechanical (bursting strength, tear resistance, tensile strain), physical (surface structure, thickness) and optical (color change) properties of substrate [41, 42, 44-47]. In the research [41] it was noticed, that microcapsules, printed on the substrates with the rougher surface structure stayed undamaged (**sheet-fed offset lithography** printing by varnish) [41]. In the sheet-fed offset printing technology (varnishing unit), the reduction of the printing pressure and the incorporation of the microsphere “distant pieces” into the printing ink, increase the quantity of undamaged microcapsules in the prints [23]. Because the microsphere “distant pieces” are bigger than the microcapsules, they protect the microcapsules from the excessive pressure forces generated during the printing process between the printing rollers and cylinders in the printing press. To ensure the maximum ink or varnish transfer to the printing substrates using offset lithography printing method, the minimum quantity of the fountain solution should be used [23]. UV varnishes usually have a strong inherent smell and are very firm after hardening, which might set certain difficulties when trying to activate (e.g. scratching) the printed area with microcapsules to release their scent [23].

The amount of the ink binder in the **gravure** and the **screen printing inks**, must not be too high because the microcapsules can collapse during drying or can be completely covered by the binder, which reduces the effect of the perfume-containing microcapsules. Also, the use of the binder or the polymer having an organic solvent properties can greatly influence the fragrance [11]. The printed substrate with the fragranced microcapsules should be dried at or slightly above the room temperature (four to six hours). Namely, the blown heat or the ultraviolet irradiance can lead to the evaporation and reduction of the scent in the final prints [46].

Microcapsules should be printed in the final ink or varnish layer otherwise, incorporated into previous layers they will barely release any odor [42]; on the other hand by printing a mixture of microcapsules and varnish on the top of the previously printed ink layer, it will not affect previously printed image. Thus release process of the microcapsule core by rubbing the surface of the prints will not damage the printed surface, and the core material release possibility is much higher [46].

In the flexographic printing process, larger microcapsules and clusters break under the shear force effect of a doctor blade on the anilox roller. This is most likely because the larger microcapsules aren't able to fit in the anilox roller cells. This problem can be solved with the use of smaller microcapsules with narrower size distribution, as well as by applying certain surfactants to reduce agglomeration of the microcapsules [10].

### CONCLUSIONS

The applications of microcapsules became more and more versatile with constant growth and development and consequently, they can be found and used in different industries. Printing with microcapsules undoubtedly affects the optical (color change), physical (surface structure, thickness) and mechanical characteristics (bursting strength, tear resistance, tensile strain) of the printed substrate. Therefore, it is important to select the application where slightly different properties of the final prints will be allowed. Despite the fact that microcapsules can be printed using different printing technologies, the printing method has very important influence on the quality and a number of deposited microcapsules onto the substrate material. Most authors consider screen printing

technology as the best possible solution because of the simplicity and the reliability of the process, as well as the highest amount of the microcapsules that can be transferred to target areas of the substrate materials, which increase the functionality of the printed regions. Besides taking into account the advantages and the disadvantages of the printing technology intended to be used for printing of microcapsules, it is important to consider the microencapsulation process as well, because it affects the most important microcapsules physical and mechanical properties.

### ACKNOWLEDGEMENT

This research was supported by the Serbian Ministry of Science and Technological Development, Grant No.:35027 "The development of software model for improvement of knowledge and production in the graphic arts industry".

### LITERATURE

- [1] Gosh, S.K.: Functional coatings and microencapsulation: a general perspective, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006)
- [2] Dubey, R., Shami, T. C., Bhasker Rao, K. U. Microencapsulation technology and applications. *Defence Science Journal*, **59**(1) (2009), 82–95.
- [3] McShane, M., and Ritter, D. Microcapsules as optical biosensors. *Journal of Materials Chemistry*, **20**(38) (2010), 8189.
- [4] Microtek Laboratories, Inc.: Technical overview: Microencapsulation (Online). Dostupno na: <http://www.microteklabs.com/technical-overview.html> (24.09.2015.)
- [5] Rodrigues, S. N., Martins, I. M., Fernandes, I. P., Gomes, P. B., Mata, V. G., Barreiro, M. F., Rodrigues, A. E. Scentfashion®: Microencapsulated perfumes for textile application. *Chemical Engineering Journal*, **149**(1-3) (2009), 463–472.
- [6] Nelson, G. Microencapsulation in textile finishing. *Review of Progress in Coloration and Related Topics*, **31**(1) (2008), 57–64.
- [7] Starešinič, M., Šumiga, B., Boh, B. Microencapsulation for Textile Applications and Use of SEM Image Analysis for Visualisation of Microcapsules. *Tekstilec*, **54**(4-6) (2011), 80–103.
- [8] Očepek, B., Boh, B., Šumiga, B., and Tavčer, P. F. Printing of antimicrobial microcapsules on textiles. *Coloration Technology*, **128**(2) (2011), 95–102.
- [9] Nelson, G. Application of microencapsulation in textiles. *International Journal of Pharmaceutics*, **242**(1-2) (2002), 55–62.
- [10] Savolainen, A., Zhang, Y., Rochefort, D., Holopainen, U., Erho, T., Virtanen, J., Smolander, M. Printing of polymer microcapsules for enzyme immobilization on paper substrate. *American Chemical Society*, **12**(6) (2011), 2008-2015.
- [11] Kondo, A., Maekawa, Y., Miyano, S., Yazawa, K., U.S. Pat. US3888689 A, 10 Jun (1975)
- [12] Jayashree, K., Satya Priya, A., Sugumar, S., Arul Vanishwari, M., Vishnuvarthanan, M., N. R. Encapsulated Fragrance in Overprint Coatings. *Journal of Applied Sciences Research*, **9**(1) (2013), 141–148.

- [13] Böhmer, M. R., Schroeders, R., Steenbakkens, J. A. M., de Winter, S. H. P. M., Duineveld, P. A., Lub, J., Nijssen, W. P. M., Pikkemaat, J. A., Stapert, H. R. Preparation of monodisperse polymer particles and capsules by ink-jet printing. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **289**(1-3) (2006), 96–104.
- [14] Kipphan, H.: *Handbook of Print Media*, Springer-Verlag, New York (2001).
- [15] Appvion Inc.: *Carbonless Sheets Handbook* (Online). Dostupno na: [http://www.appvion.com/en-us/products/carbonless/Documents/Carbonless%20Sheets/Sheet\\_Tech\\_Solutions\\_Handbook.pdf](http://www.appvion.com/en-us/products/carbonless/Documents/Carbonless%20Sheets/Sheet_Tech_Solutions_Handbook.pdf) (06.09.2016.)
- [16] Pavlović, Ž., Dedijer, S., Elesini, U. S., and Urbas, R.: Structure of Microcapsules and its Use in the Industry – Overview, 7. GRID Symposium, Proceedings, Novi Sad, 13<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> November 2014, pp. 65–70.
- [17] Boh, B., Hodzar, D., Knez, E., Kukovic, M., Pipal, V., Voda, K., (1999). Development of microcapsules for textile finishing. In: Glavic, P., Brodjnak-Voncina, D. (Eds.), *Zb. Ref. Posvetovanja Slov. Kem. Dnevi, Maribor. University of Maribor, Slovenia*, pp. 762–767.
- [18] Boh, B., Sajovic, I., Voda, K. (2003). Microcapsule applications: patent and literature analysis. In: ARSHADY, R., BOH, B. (Eds.): *Microcapsule patents and products.; The MML series, Vol. 6, Citus reference series, London*, pp. 85-156.
- [19] Boh, B. (2007). *Developpements et applications industrielles des microcapsules*. V: Van Damme, T.F. (ur.): *Microencapsulation: des sciences aux technologies*. Paris, Lavoisier, pp. 9-22.
- [20] Poncelet, D., Boh, B. Microcapsules deliver. *Chemistry & Industry*. **2** (2008), 23-25.
- [21] Bumblebee Laboratories: *Prescale Film Working Principle* (Online). Dostupno na: [http://www.bumblebee.com.sg/psWebpages/s\\_film.php?dis=0.0.8.2&ex=1](http://www.bumblebee.com.sg/psWebpages/s_film.php?dis=0.0.8.2&ex=1) (24.09.2015.)
- [22] Sensor Products Inc. (Online) Dostupno na: <https://www.sensorprod.com/prescale/product-pages/prescale/prescale.pdf> (24.09.2015.)
- [23] Rose, H.: *Scent Encapsulated in Printed Products* (Online). Dostupno na: [https://projekt.beuth-hochschule.de/fileadmin/projekt/sprachen/sprachenpreis/erfolgreiche\\_beitraege\\_2007/1.\\_Preis\\_07\\_-\\_Scent\\_Encapsulated\\_in\\_Printed\\_Products\\_-\\_Heike\\_Rose.pdf](https://projekt.beuth-hochschule.de/fileadmin/projekt/sprachen/sprachenpreis/erfolgreiche_beitraege_2007/1._Preis_07_-_Scent_Encapsulated_in_Printed_Products_-_Heike_Rose.pdf) (24.08.2016.)
- [24] Rogers, D.E. and Lutz, E.B. U.S. Pat. 20060246265 A1, 2 Nov. (2006)
- [25] Martín, Á., Varona, S., Navarrete, A. and Cocero, M.J. Encapsulation and Co-Precipitation Processes with Supercritical Fluids: Applications with Essential Oils. *The Open Chemical Engineering Journal*. **4** (2010), 31-41.
- [26] Shukla, P.G.: *Microcapsules and Microspheres* (Online). Dostupno na: [http://www.venturecenter.co.in/techrx/pdfs/TechShowcase\\_Microsphere.pdf](http://www.venturecenter.co.in/techrx/pdfs/TechShowcase_Microsphere.pdf) (24.09.2015.)
- [27] Microtek Laboratories, Inc.: *Fragrances and Essential Oils* (Online). Dostupno na: <http://www.microteklabs.com/fragrances.html> (24.08.2016.)
- [28] Seeboth, A. & Löttsch, D.: *Thermochromic phenomena in polymers*. Shawbury: Smithers Rapra Technology Limited, UK (2008), pp. 21-29.
- [29] Williams, C.G. Colour change inks. *Print & Paper Europe*, **15**(9) (2002), 22.

- [30] Phillips G.K.: Combining thermochromics and conventional inks to deter document fraud, SPIE 2000 - 3<sup>rd</sup> Optical security and counterfeit deterrence techniques conference, Proceedings, San Jose, CA, 2000, 3973, pp. 99-104.
- [31] Johansson, L.: Creation of printed dynamic images. Licentiate Thesis, Linköping University, Department of Science and Technology, The Institute of Technology, Norköpping, 2006.
- [32] Akzonobel: Expancel in paper and board (Online). Dostupno na: [https://www.akzonobel.com/expancel/applications/paper\\_and\\_board/](https://www.akzonobel.com/expancel/applications/paper_and_board/) (03.08.2016.)
- [33] Kron, A., Nordin, O., Nilsson, S., Berglund, C. (Eka Chemicals AB), WO 2004072160 A1, 26 August (2004)
- [34] Boh, B., & Šumiga, B. Microencapsulation technology and its applications in building construction materials. *Materials and Geoenvironment*, **55**(3) (2008), 329–344.
- [35] Bône, S., Vautrin, C., Barbesant, V., Truchon, S., Harrison, I., Geffroy, C. Microencapsulated fragrances in melamine formaldehyde resins. *CHIMIA*, **65**(3) (2011), 177-181.
- [36] Ocepek, B., Boh, B., Šumiga, B. and Forte-Tavčer, P. Printing of antimicrobial microcapsules on textiles. *Coloration Technology*, **128**(2) (2012.), 95-102.
- [37] MicroCapsules-Technologies: (Online). Dostupno na: <http://www.microcapsules-technologies.com/an/applications.php> (23.10.2015.)
- [38] MikroCaps: Scented paper (Online). Dostupno na: <http://mikrocaps.com/industries/paper-printing/> (24.09.2015.)
- [39] Kulčar, R., Friškovec, M., Hauptman, N., Vesel, A., Klanjšek Gunde, A. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. *Dyes and Pigments*, **86**(2010), 271-277.
- [40] Chovancova, V., Pekarovicova, A., Fleming III, P.: Production of 3D Structures in Printing, 57<sup>th</sup> TAGA Annual Technical Conference, Proceedings, Toronto, April 2005, pp. 93-94.
- [41] Urbas, R., Pavlović, Ž., Draganov, S., Stanković Elesini, U.: Offset Printing by the Microcapsules – Influence on the Properties of Paper Substrate, 7. GRID Symposium, Proceedings, Novi Sad, 13<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> November 2014, pp. 51-58.
- [42] Pavić, N.: Mogućnost primene mikrokapsula u tehnici sito i ofset štampe. Magistarski rad, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 2015.
- [43] Stanković Elesini, U., Leskovšek, M., Bernik, S., Šumiga, B., Urbas, R. Influence of co-current spray drying conditions on agglomeration of melamine-formaldehyde microcapsules. *Drying Technology*, **34**(12) (2016), 1510-1520.
- [44] Manojlović, S.: Vezanje mikrokapsul na različne vrste substratov. Diploma Thesis, University of Ljubljana, Faculty of Natural Sciences and Engineering, Department of Textiles, Ljubljana, 2013.
- [45] Urbas, R. and Stanković Elesini, U. Color differences and perceptive properties of prints made with microcapsules, *Journal of Graphic Engineering and Design*, **6**(1) (2015), 15-21.
- [46] Tarnopol, P.B, US 2011/0003076 A1, 6 Jan (2011)
- [47] Blanco-Pascual, N., Koldeweij, R.B.J., Stevens, R.S.A., Montero, M.P., Gómez-Guillén, M.C., Ten Cate, A.T. Peptide Microencapsulation by Core–Shell Printing Technology for Edible Film Application, *Food Bioprocess Technol.* **7**(2014), 2472-2483.

## KARAKTERISTIKE MIKROKAPSULA I NJIHOVA PRIMENA POMOĆU RAZLIČITIH TEHNIKA ŠTAMPE

\*Rastko Milošević<sup>1</sup>, Nemanja Kašiković<sup>1</sup>, Živko Pavlović<sup>1</sup>, Urška Stanković Elesini<sup>2</sup>, Raša Urbas<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Departman za grafičko inženjerstvo i dizajn, Srbija,  
rastko.m@uns.ac.rs

<sup>2</sup>Univerzitet u Ljubljani, Fakultet prirodnih nauka i inženjerstva, Departman za tekstil, grafiku i dizajn, Slovenija

Mikrokapsule su male sfere, koje se razlikuju u pogledu morfologije i veličine. One se najčešće sastoje iz dva dela: jezgra i omotača. U zavisnosti od materije koja je enkapsulirana u jezgru, mikrokapsule se danas upotrebljavaju u različitim poljima primene, kao što su medicina, farmacija, poljoprivreda, građevinarstvo, hemijska i prehrambena industrija, biotehnologija, elektronska industrija kao i tekstilna i štamparsa industrija. Kako bi ispunile svoju funkciju, mikrokapsule se moraju preneti bez oštećenja na ciljno područje određenog materijala, koristeći različite metode, najčešće oslojavanje, prskanje i štamparske tehnike. Cilj ovog preglednog rada je da se da generalni prikaz karakteristika mikrokapsula i tehnika njihove proizvodnje koje su prisutne u štamparskoj industriji, kao i njihove primene u okviru štamparske industrije.

Ključne reči: mikrokapsule, grafička industrija, štamparske tehnologije

## SPOSOBNOST ZADRŽAVANJA VODE ŠTAMPANIH PAMUČNIH PLETENINA

Naučni rad

Mladen Stančić<sup>1</sup>, Dragana Grujić<sup>2</sup>, Branka Ružičić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Grafičko inženjerstvo, e-mail: mladen.stancic@unibl.rs

<sup>2</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Tekstilno inženjerstvo

U današnje vrijeme odjeća treba da ispuni estetske, ergonomske i fiziološke zahtjeve. Povećavanje estetskih vrijednosti odjeće sve češće se vrši procesom štampe. Proces štampe mijenja postojeće i dovodi do novih karakteristika odštampanih tekstilnih materijala. U radu su prikazana istraživanja uticaja parametara digitalne štampe na sorpcijska svojstva odštampanih tekstilnih materijala. Za potrebe istraživanja korištene su pletenine dobijene od 100% pamučnih vlakana, a kao bitni parametri procesa štampe izabrani su tonska pokrivenost i broja nanosa boje. Istraživanje je obuhvatilo analizu sposobnosti zadržavanja vode ispitivanih materijala prije i nakon štampe. Dobijeni rezultati istraživanja ukazuju na to da proces štampe sa svojim parametrima ima značajan uticaj na sposobnost zadržavanja vode štampanih pamučnih pletenina.

Ključne riječi: digitalna ink-jet štampa tekstila, pamučne pletenine, sposobnost zadržavanja vode.

### UVOD

Udobnost je osnovna i univerzalna potreba ljudskog bića i predstavlja jedan od najvažnijih aspekata odjeće. Oko 90% ljudskog tijela prekriveno je odjećom, koja se praktično nosi 24 časa na dan, pri radu, odmoru i noću u postelji. Prilikom nošenja odjeće, toplota i vlažnost proizvedeni od strane tijela se zaustavljaju kao slojevi vazduha prije prolaska u okolinu, što rezultira karakterističnom mikroklimom između kože i odjeće i definiše se kao osjećaj udobnosti [1; 2]. Sama udobnost odjeće je složen fenomen, koji se može podijeliti na: termofiziološku, kožno-senzorsku, ergonomsku i psihološku udobnost nošenja [3]. Termofiziološka udobnost nošenja utiče na čovjekovu termoregulaciju, te obuhvata procese prenosa toplote i vlage kroz odjeću. Prenos toplote kroz odjevni sistem sastoji se od cirkulacije kojom se sva metabolički proizvedena toplota provodi iz unutrašnjosti tijela na površinski sloj kože, zatim koža treba biti u mogućnosti proizvesti potrebnu količinu znoja i na kraju proizvedeni znoj treba da se efikasno prenese u obliku tečnosti, kao i u obliku pare kroz cijeli odjevni sistem [3]. Procesi razmjene toplote kod obučenog i neobučenog čovjeka su kvalitativno jednaki, dok kvantitativno zavise od termodinamičkih svojstava odjeće, koja predstavlja razdvajajuću površinu između tijela i okoline [4; 5]. Čovjek bez odjeće može živjeti u jako kratkom opsegu temperatura okoline od 26 do 30 °C. Sa odjećom je, pak, moguće udobno živjeti i obavljati različite fizičke aktivnosti u širokom opsegu temperatura okoline, od -40 do +40 °C [6]. Prema tome, odjeća pruža toplotnu zaštitu tijelu stvarajući ugodnu mikroklimu između tijela i odjavnog sistema, omogućavajući nesmetano odvijanje fizioloških funkcija pri temperaturama okoline sa kojima se ljudsko tijelo samo ne može nositi [3].

Ranije je odjeća trebala da zaštiti tijelo od različitih uticaja okoline, te da ublaži djelovanje klimatskih i mehaničkih uticaja [7]. Međutim, razvoj tehnike i tehnologije, te povećanje životnog standarda doveli su do toga da se od izabrane odjeće, danas, očekuje da zadovolji i vizuelne zahtjeve. Povećavanje vizuelnih vrijednosti odjeće često se vrši procesom štampe. Na ovaj način postiže se da kupac ili korisnik proizvoda percipira veću korisnost proizvoda u odnosu na njegovu cijenu [8]. Štampanje tekstilnih podloga danas je veoma rasprostranjeno [9]. Smatra se da se godišnje

odštampa između 11 i 13% tekstilnih materijala, odnosno više od 27 milijardi m<sup>2</sup> tekstilnih podloga, sa stopom godišnjeg rasta od 2% [10; 11; 12]. Vrijednost industrije štampe tekstilnih materijala u 2010. godini je iznosila 165 milijardi US\$ [13]. Tekstilne materijale moguće je štampati različitim tehnikama štampe, ali kao najčešće korištene tehnike štampe su sito štampa i digitalna ink-jet štampa [9].

U toku procesa štampanja na odjevni predmet se nanosi sloj boje. Dio odštampane boje prekriva površinu odjevnog predmeta, dok drugi dio boje ispunjava pore između vlakana u pređi. Pri tome, odštampana boja predstavlja novi sloj materijala odnosno dodatnu barijeru u prenosu toplote i vlage s površine tijela u okolinu. U cilju dobijanja novih naučnih saznanja, u ovom radu ispitan je uticaj procesa štampe, kao jedne od metoda povećavanja vizuelne dopadljivosti odjeće, na toplotno-fiziološku udobnost odštampanih tekstilnih materijala. Pri tome ispitan je uticaj parametara digitalne ink-jet štampe, tonske pokrivenosti i broja nanosa boje, na sposobnost zadržavanja vode pamučnih pletenina.

## MATERIJAL I METODE RADA

Istraživanje uticaja procesa štampe na sposobnost zadržavanja vode štampanih pletenina izvršeno je na namjenski izrađenim pamučnim pleteninama. Osnovne karakteristike ispitivanih pletenina prikazane su u Tabeli 1.

Tabela 1. Karakteristike ispitivanih materijala  
Table 1. Characteristics of materials used in research

Vrsta materijala Material type	Vrsta prepletaja Type of weaves	Sirovinski sastav (%) Material composition (%)	Površinska masa (g/m <sup>2</sup> ) Fabric weight (g/m <sup>2</sup> )	Gustina pletenja (cm <sup>-1</sup> ) Thread count (cm <sup>-1</sup> )
Pletenina Knitwear	Desno-lijevi prepletaj Single	Pamuk 100 % Cotton 100 %	111,89	Po vertikalni: Gv = 17 Po horizontalni: Gh = 17 Vertical: Dv = 17 Horizontal: Dh = 17

Za potrebe istraživanja razvijena je posebna test kontrolna mjerna karta koja je korištena u ispitivanjima. Test kontrolna mjerna karta izrađena je pomoću programske aplikacije Adobe Illustrator CS5, a sastojala se od dvanaest polja veličine 20 x 20 cm, s pokrivenošću od 10%, 50% i 100% tonskih vrijednosti (TV) četiri procesne boje: cijana, magente, žute i crne.

Štampanje uzoraka je izvršeno upotrebom ink-jet štamparskog sistema Polyprint TexJet. Uzorci su štampani sa jednim, tri i pet nanosa boje, bez međusušenja u slučaju štampe sa više nanosa boje. Štampanje uzoraka vršeno je pri rezoluciji štampanja od 720 x 720 dpi, pomoću pigmentnih boja na vodenoj bazi DuPont Artistri Pigment- 5000 Series (cijna, magenta, žuta i crna). Nakon procesa štampanja, otisci su podvrgnuti procesu sušenja i fiksiranja odštampanih boja. Uzorci su sušeni toplotnim dejstvom pri temperaturi od 130 °C u trajanju od 120 sekundi, pomoću uređaja za sušenje otisaka tp 4040s proizvođača „Opremakv“.

Prije laboratorijskih mjerenja uzorci su klimatizovani 24 časa na standardnu atmosferu (temperatura od 20 °C i relativna vlažnost vazduha 60 %). U cilju postizanja veće tačnosti rezultata mjerenja, mjereno je više uzoraka sa ponavljanjem na pojedinačnim uzorcima. Kao rezultati mjerenja

uzimane su aritmetičke sredine deset puta izmjerenih numeričkih vrijednosti.

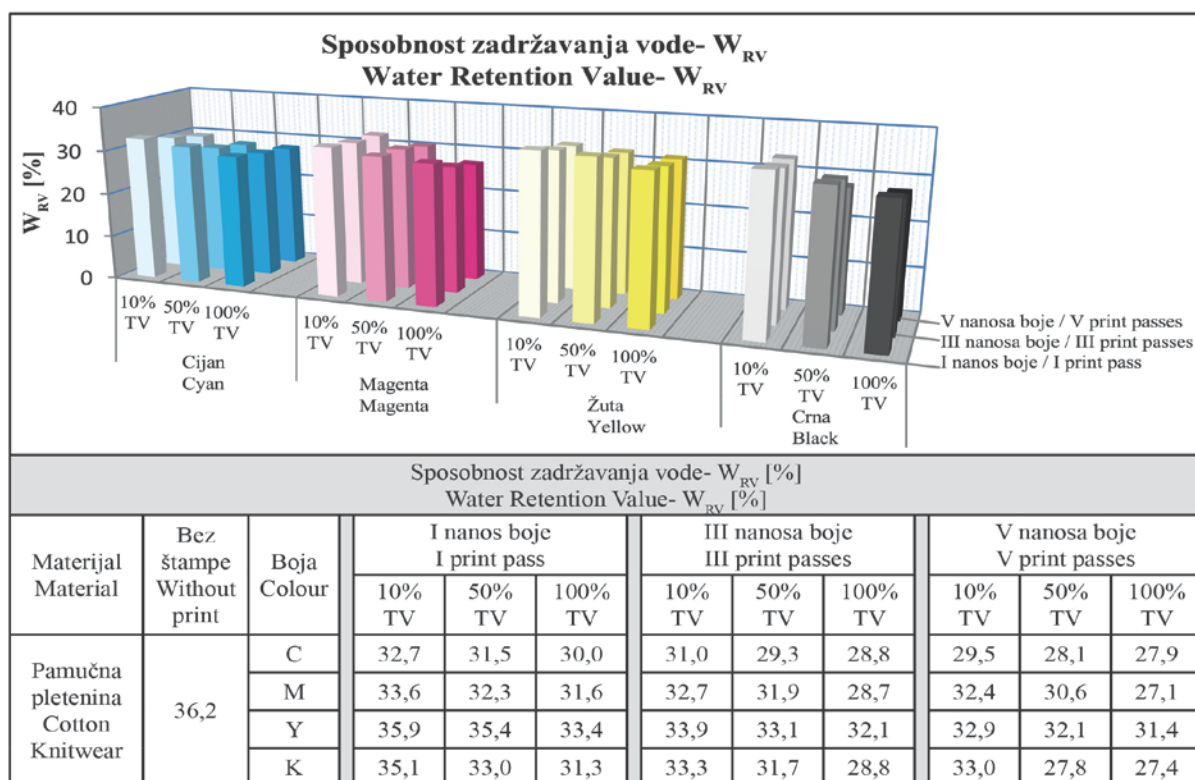
Određivanje sposobnosti zadržavanja vode u tekstilnim materijalima  $W_{RV}$  izvedeno je prema standardu DIN 53814 [14]. Klimatizovani uzorci materijala (približno 1,6 g) su isječeni na sitne komade. Za svaki uzorak su urađene po četiri paralelne probe, pri čemu je u svaku kivetu, koja je prethodno izvagana, stavljeno po 0,4 g uzorka. Kivete sa uzorcima su stavljene u čašu i prelivene su prethodno pripremljenim rastvorom (1g nejonogenog sredstva u 1 l destilovane vode). Iglom su istjerani mjehurići iz kiveta i tako pripremljeni uzorci su ostavljeni da stoje 2 sata. Nakon toga kivete su centrifugirane 20 min pri 3000 ob/min, na uređaju za centrifugiranje CENTRIC 150 A proizvođača Tehnica. Posle centrifugiranja kivete sa uzorcima su izvagane i iz razlike u masi kivete sa uzorkom nakon centrifugiranja i prazne kivete dobijena je masa obrađenog uzorka. Sposobnost zadržavanja vode u tkaninama  $W_{RV}$  izražava se u %, a izračunava prema izrazu (1):

$$W_{RV} = \frac{m_c - m_{kl}}{m_{kl}} \cdot 100 \quad (1)$$

gdje je:  $m_c$  masa centrifugiranog uzorka [g], a  $m_{kl}$  masa klimatizovanog uzorka [g].

## REZULTATI I DISKUSIJA

Rezultati ispitivanja sposobnosti zadržavanja vode štampanih pamučnih pletenina prikazani su na slici 1.



Slika 1. Sposobnost zadržavanja vode štampanih pamučnih pletenina

Figure 1. Water retention value of printed cotton knitwear

Dobijene vrijednosti mjerenja sposobnosti zadržavanja vode na pamučnim pleteninama prije i nakon štampe ukazuju na to da su izlaganjem datih pletenina procesu štampe dobijene niže vrijednosti. Dalje, sagledavanjem dobijenih vrijednosti može se uočiti i to da povećavanjem tonske pokrivenosti dolazi do smanjenja vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode, nezavisno od toga da li su uzorci štampani jednim, sa tri ili pet nanosa boje u štampi. Dobijeni rezultati mjerenja



sposobnosti zadržavanja vode štampanih pamučnih pletenina ukazuju i na uticaj broja nanosa boje u štampi, kao parametra procesa štampe, na ovaj parametar toplotno-fiziološke udobnosti odjeće. Uticaj ovog parametra procesa štampe ogleda se u tome da povećavanjem broja nanosa boje u štampi dolazi do smanjenja vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode.

Analizom vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode štampanih pletenina može se uočiti i to da je kombinacijom tonske pokrivenosti i broja nanosa boje u štampi moguće ostvariti slične vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode. Tako su, u slučaju uzoraka štampanih cijan bojom približno jednake vrijednosti toplotne provodljivosti nastale štampanjem uzoraka sa 50% TV jednim nanosom boje i 10% TV sa tri nanosa boje, kao i pri štampi 50% TV sa tri nanosa boje i 10% TV sa pet nanosa boje. U slučaju uzoraka štampanih magenta bojom približno jednake vrijednosti nastale su štampanjem uzoraka sa 50% TV jednim nanosom boje i 10% TV sa pet nanosa boje, te pri štampi 100% TV jednim nanosom boje i 50% TV sa tri nanosa boje. U slučaju štampanja žutom bojom identične vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode su nastale pri štampi uzoraka sa 100% TV sa tri nanosa boje i 50% TV sa pet nanosa boje, dok su približno jednake vrijednosti nastale pri štampi 100% TV jednim nanosom boje i 50% TV sa tri nanosa boje. Štampanjem uzoraka crnom bojom identične vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode javile su se kod uzoraka koji su štampani sa 50% TV jednim nanosom boje i sa 10% TV sa pet nanosa boje, u isto vrijeme, približno jednake vrijednosti su nastale na uzorcima sa 100% TV sa jednim nanosom boje i 50% TV sa tri nanosa boje.

Sagledavanjem izmjerenih vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode sa slike 1. može se primjetiti da su ove vrijednosti zavisne i od vrste korištenih boja. Tako su prilikom štampe uzoraka svijetlim tonovima najniže vrijednosti dobijene pri štampi cijan bojom, nezavisno od toga sa koliko nanosa boje je vršen proces štampe. U slučaju štampanja uzoraka srednjim tonovima najniže vrijednosti se, ponovo, javljaju kod uzoraka štampanih cijan bojom jednim i sa tri nanosa boje. Međutim, kod uzoraka koji su štampani srednjim tonovima sa pet nanosa boje najniže vrijednosti se javljaju pri štampi crnom bojom. Štampanjem tamnih tonova jednim nanosom boje najniže vrijednosti sposobnosti zadržavanja boje se javljaju na uzorcima sa cijan bojom, dok su kod uzoraka koji su štampani sa tri i pet nanosa boje najniže vrijednosti nastale u slučaju štampe magenta bojom.

U cilju određivanja zavisnosti sposobnosti zadržavanja vode štampanih pamučnih pletenina pri štampi različitim brojem nanosa boje (BN) i sa različitom tonskom pokrivenošću (TV) upotrebom različitih boja, kreirani su matematički modeli zavisnosti upotrebom višestruke regresione analize. Pri izradi modela kao nezavisno promjenljive vrijednosti korištene su vrijednosti parametara procesa štampe, tj. vrijednosti broja nanosa boje u štampi te vrijednosti tonske pokrivenosti. U isto vrijeme kao zavisno promjenljive vrijednosti korištene su eksperimentalno dobijene vrijednosti mjerenja sposobnosti zadržavanja vode ispitivanih pletenina. Obradom rezultata istraživanja dobijene su statistički pouzdane zavisnosti sposobnosti zadržavanja vode od tonskih vrijednosti i broja nanosa boje, koje su predstavljene u tabelama 2., 3., 4. i 5.

Tabela 2. Statistička analiza sposobnosti zadržavanja vode pamučnih pletenina štampanih cijan bojom

Table 2. Statistical analysis of Water retention values of printed cotton knitwears printed by cyan ink

$W_{RV}(C) = 33,305 - 0,024 \cdot TV - 0,725 \cdot BN$										
Koef. višest. regres.	Stn. gre. regres.	$b_0 = 33,305$			$b_1 = -0,024$			$b_2 = -0,725$		
$R^2$	s	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p
0,946	0,43186	0,366	90,933	$1,1916 \cdot 10^{-10}$	0,004	-6,059	0,001	0,088	-8,224	0,000174

Tabela 3. Statistička analiza sposobnosti zadržavanja vode pamučnih pletenina štampanih magenta bojom

Table 3. Statistical analysis of Water retention values of printed cotton knitwears printed by magenta ink

$W_{RV} (M) = 35,310 - 0,042 \cdot TV - 0,617 \cdot BN$										
Koef. višest. regres.	Stn. gre. regres.	$b_0 = 35,310$			$b_1 = -0,042$			$b_2 = -0,617$		
$R^2$	s	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p
0,887	0,80816	0,685	51,517	$3,5893 \cdot 10^{-9}$	0,007	-5,762	0,001	0,165	-3,738	0,010

Tabela 4. Statistička analiza sposobnosti zadržavanja vode pamučnih pletenina štampanih žutom bojom

Table 4. Statistical analysis of Water retention values of printed cotton knitwears printed by yellow ink

$W_{RV} (Y) = 36,583 - 0,022 \cdot TV - 0,692 \cdot BN$										
Koef. višest. regres.	Stn. gre. regres.	$b_0 = 36,583$			$b_1 = -0,022$			$b_2 = -0,692$		
$R^2$	s	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p
0,944	0,41275	0,350	104,508	$5,1735 \cdot 10^{-11}$	0,004	-5,78	0,001	0,084	-8,21	0,000176

Tabela 5. Statistička analiza sposobnosti zadržavanja vode pamučnih pletenina štampanih crnom bojom

Table 5. Statistical analysis of Water retention values of printed cotton knitwears printed by black ink

$W_{RV} (K) = 36,781 - 0,051 \cdot TV - 0,934 \cdot BN$										
Koef. višest. regres.	Stn. gre. regres.	$b_0 = 36,781$			$b_1 = -0,051$			$b_2 = -0,934$		
$R^2$	s	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p	stn. gr.	t	p
0,902	0,97710	0,829	44,385	$8,7580 \cdot 10^{-9}$	0,009	-5,745	0,001	0,199	-4,684	0,003

## ZAKLJUČAK

U prikazanom radu ispitan je uticaj parametara procesa digitalne ink-jet štampe na parametre

toplotno-fiziološke udobnosti štampane odjeće. U cilju toga, analizirana je zavisnost sposobnosti zadržavanja vode štampanih pamučnih pletenina od varijabilnih faktora procesa štampe, tj. od različite tonske pokrivenosti i različitog broja nanosa boje.

Dobijene vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode ispitivanih pamučnih pletenina ponašaju se na način da povećavanjem broja nanosa boje u štampi, kao i povećavanjem tonske pokrivenosti dolazi do smanjenja vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode. Dodatno, rezultati istraživanja ukazuju na to da vrijednosti parametra sposobnosti zadržavanja vode zavise i od primjenjene boje štampe. Takođe, na osnovu eksperimentalno dobijenih rezultata kreirani su i matematički modeli zavisnosti sposobnosti zadržavanja vode od parametara štampe. Ove modele moguće je koristiti u realnim proizvodnim uslovima pri štampi odjeće izrađene od ovih materijala, a u cilju prilagođavanja parametara procesa štampe radi dobijanja odjeće za različitu namjenu sa optimalnim kako estetskim tako i toplotno-fiziološkim svojstvima.

Procesom štampe dio štamparske boje se nanosi na površinu materijala, a dio prodire u unutrašnjost materijala popunjavajući pore između pređe kao i pore između vlakana. Dakle, procesom štampe u materijalu dolazi do prekrivanja tekstilnih vlakana štamparskom bojom. Na ovaj način smanjuje se površina za kontakt pamučnih vlakana i vode. Usled prisustva štamparske boje molekule vode nisu u stanju da se vežu za hidrofilna vlakna pamuka, već se veza ostvaruje indirektno preko štamparske boje. Štamparska boja, pak, ima manje osobine hidrofilnosti u poređenju sa vlaknima pamuka, te otuda i niže vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode na štampanim u odnosu na neštampane pamučne pletenine. Smanjenje vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode povećavanjem tonske pokrivenosti i broja nanosa boje u štampi objašnjava se time što povećavanjem ovih parametara dolazi do nanošenja veće količine boje na i u odštampani materijal. Ovim dolazi do prekrivanja veće količine vlakana, a samim time i do smanjena mogućnosti za direktno vezanje molekula vode sa vlaknima pamuka.

Rezultati ispitivanja pokazuju i to da se približno jednake vrijednosti sposobnosti zadržavanja vode mogu dobiti kombinacijom broja nanosa boje u štampi i tonske pokrivenosti. Ova činjenica je, pak, značajna sa ekonomskog aspekta jer pokazuje da se slične vrijednosti toplotno-fizioloških parametara mogu dobiti sa manjim brojem nanosa boje u štampi povećavanjem tonske pokrivenosti. Na taj način je moguće ostvariti povećanje produktivnosti, jer se smanjuje vrijeme potrebno za odvijanje procesa štampe, bez da se utiče na vrijednosti toplotno-fizioloških svojstava štampanih pamučnih pletenina, a time i na udobnost odjeće izrađene od ovih materijala.

Sumiranjem rezultata istraživanja može se zaključiti da parametri štampe imaju značajan uticaj na sposobnost zadržavanja vode, kao na jedan od važnih parametara toplotno-fiziološke udobnosti odjeće. U cilju dobijanja daljih saznanja, planirano je da se u budućim istraživanjima ispita i uticaja materijala različitih sirovinskih sastava. Takođe, data istraživanja bi trebalo sprovesti, pored pletenina, i na tkaninama. Pored toga, sva ispitivanja je moguće proširiti i na druge tehnike štampe, kako bi se dobila kompletnija i sveobuhvatnija saznanja o uticajima parametara štampe na udobnost odštampane odjeće.

## LITERATURA

- [1] Yoo, H. S., Hu, Y. S., Kim, E. A.. Effect of Heat and Moisture Transport in Fabrics and Garments Determined with a Vertical Plate Sweating Skin Model. *Textile Research Journal*, **70** (6) (2000), 542-549.
- [2] Grujić, D., Geršak, J., Ristić, M.. Uticaj fizikalnih i sorpcijskih svojstava tkanina na količinu upijenog znoja u odjeći. *Tekstil*, **59** (3) (2010), 68-79.
- [3] Das, A., i R. Alagirusamy: *Science in Clothing Comfort*, Woodhead Publishing India Pvt Ltd., New Delhi (2010) p. 15.
- [4] Mecheels, J.: *Körper-Klima-Kleidung: Grundzüge der Bekleidungsphysiologie*, Schiele &

Schon, Berlin (1991) p. 86.

[5] Grujić, D.: Uticaj svojstava materijala na toplotno fiziološku udobnost odjeće. Doktorska disertacija, Univerzitet u Mariboru, Mašinski fakultet, Maribor, 2010.

[6] Fanger, O. Thermal Environment- Human Requirements. *Environmentalist*, **6** (4) (1986), 275-278.

[7] Morishita, R., Saito, M., Tsuchida, K., Harada, T.: Studies on Micro-Climate within Clothing and the Equipment for its Evaluation, Research Institute TOYOBOKO Co. Ltd., Osaka (1993) p. 4.

[8] Vladić, G., M. Sadžakov, N. Kašiković, N. Milić N., i M. Stančić: Uticaj štampanih boja na doživljenu vrijednost tekstilnog proizvoda, Četvrti naučno stručni skup sa međunarodnim učešćem Tendencije razvoja i inovativni pristup u tekstilnoj industriji Dizajn, Tehnologija, Menadžment, zbornik radova, Beograd, 06. i 07. jun 2014., str. 106-111.

[9] Jurić, I., Kašiković, N., Stančić, M., Novaković, D., Vladić, G., Majnarić, I.. The influence of heat treatment on print mottle of screen printed textile knitted fabrics. *Applied Thermal Engineering*, **90** (2015), 215-220.

[10] Momin, N. H.: Chitosan and Improved Pigment Ink Jet Printing on Textiles. PhD thesis, RMIT University, School of Fashion and Textiles, Melbourne, 2008.

[11] Provost, J.: Ink Jet Printing on Textiles (Online). Dostupno na: <http://provostinkjet.com/resources/SDC%2B%2BInk%2BJetPretreatment%2B4th%2BDec%2B03.pdf> (14.02.2015).

[12] Onar Çatal, D., Özgüney, A. T., Akçakoca Kumbasar, E. P.. The Influence of Rheological Properties of the Pretreatment Thickeners on Ink-jet Printing Quality. *Tekstil ve Konfeksiyon*, **22** (4) (2012), 309-316.

[13] Stančić, M.: Model toplotnih svojstava štampanih odjevnih predmeta. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad, 2016.

[14] Deutsches Institut für Normung e.V. 53814. Testing of textiles; determination of water retention power of fibres and yarn cuttings. Berlin: DIN (1974).

## WATER RETENTION CAPACITY OF PRINTED COTTON KNITWEAR

\*Mladen Stančić<sup>1</sup>, Dragana Grujić<sup>2</sup>, Branka Ružičić<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Department of Graphic Engineering,  
e-mail: mladen.stancic@unibl.rs

<sup>2</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Department of Textile Engineering

Today's clothing has to fulfill aesthetic, ergonomic and physiological requirements. Increase of the aesthetic value of clothing, nowadays, is often carried out with the process of printing. Printing process changes the textile materials characteristics and garments made of these materials. This paper investigates the influence of digital printing parameters on sorption properties of printed textile materials. For research were used knitwear made of 100% cotton fiber, whereas tone value and number of layers of inks were selected as an important printing process parameters. The research included an analysis of the water retention capacity of tested materials before and after printing. Obtained results show that printing parameters have a significant influence on the water retention capacity of printed cotton knitwear.

Key words: digital ink-jet printing of textiles, cotton knitwear, water retention capacity.

## UPOTREBA SAVREMENIH MULTIMEDIJALNIH ALATA ZA OBRAZOVANJE U OBLASTI HEMIJE

**Stručni rad**

Gojko Vladić, Neda Milić, Nemanja Kašiković, Magdolna Pal, Sandra Dedijer

Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, Departman za Grafičko inženjerstvo i dizajn,  
vladicg@uns.ac.rs, nedamilic@uns.ac.rs, knemanja@uns.ac.rs, apro@uns.ac.rs, dedijer@uns.ac.rs

Savremena komunikaciona tehnologija se razvija veoma brzim tempom i štampani medij se danas doživljava kao zastareo oblik komunikacije. Upotreba interneta, koji je popularizacijom mobilnih tehnologija postao dostupan gotovo svugde u svakom trenutku, omogućuje razmenu različitih elektronskih sadržaja. Imajući u vidu da je knjiga uobičajeni način prenosa informacija u obrazovnom sistemu i da se uprkos izuzetnom napretku ostalih tehnologija ta situacija veoma sporo menja neophodno je integrisati savremene multimedijalne tehnologije sa uobičajenim štampanim sadržajem. Tehnologija proširene realnosti (*Augmented reality*) može poslužiti kao most između tradicionalnih medija poput knjige i savremenih načina prenosa znanja. Ovom tehnologijom omogućuje se pokretanje multimedijalnih sadržaja na mobilnim uređajima u interakciji sa sadržajima koji se nalaze u knjizi. Oblast hemija obiluje sadržajima koje nije moguće prezentovati statičnim slikama u knjigama, kako je to do sada bilo uobičajeno. Nasuprot tome upotreba video materijala, 3D animacija i interaktivnosti može višestruko unaprediti prenos znanja u ovoj oblasti. Cilj ovog rada je da istraži i prikaže mogućnosti upotrebe tehnologije proširene realnosti za prenos znanja u oblasti hemije i na taj način obogati iskustvo učenja. Ovo bi moglo pokrenuti i tranziciju sa štampanih medija na upotrebu savremenih elektronskih tehnologija za obrazovanje u oblasti hemije.

**Ključne reči:** Obrazovanje, prenos znanja, proširena realnost

### UVOD

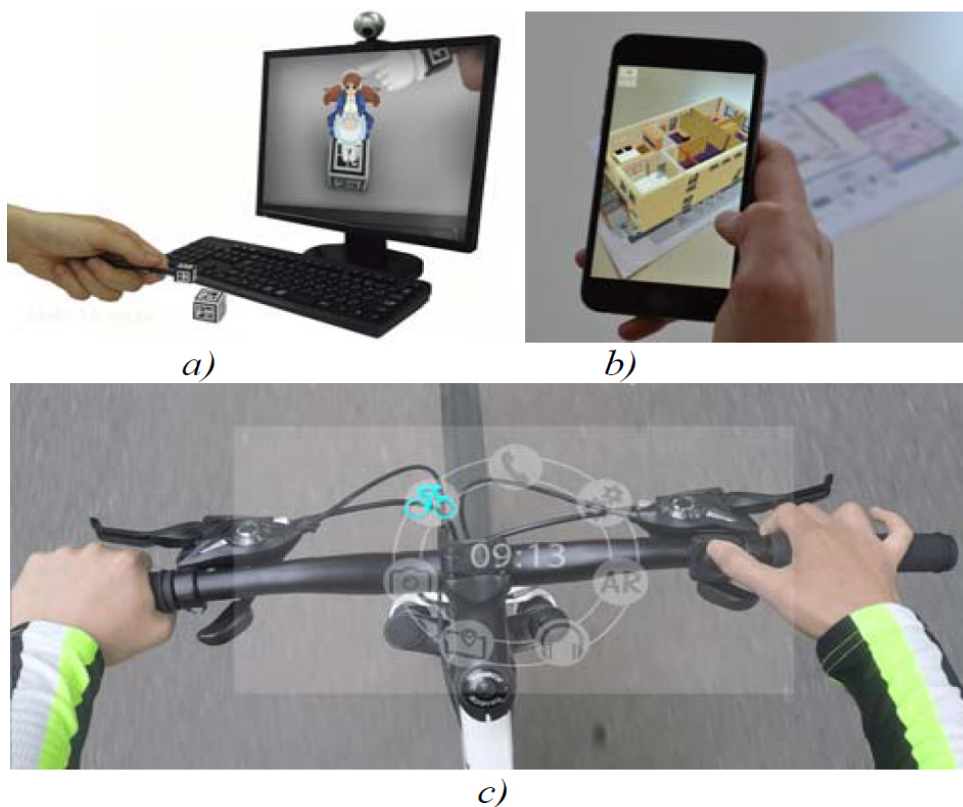
Proces usavršavanja štamparskog procesa tokom 15 veka je u potpunosti promenio način širenja znanja i doveo do toga da su knjige, koje sadrže informacije, postale dostupne širim masama. Slični pomaci su se dešavali pronalaskom i dostupnošću svih novih komunikacionih tehnologija. Poslednji u nizu su mobilne tehnologije i ekspanzija njihovih performansi. Savremene mobilne tehnologije se razvijaju veoma brzim tempom i štampani medij se danas doživljava kao zastareo oblik komunikacije. Upotreba interneta, koji je popularizacijom mobilnih tehnologija postao dostupan gotovo svugde u svakom trenutku, omogućuje razmenu različitih elektronskih sadržaja. Imajući u vidu da je knjiga uobičajeni način prenosa informacija u obrazovnom sistemu i da se uprkos izuzetnom napretku ostalih tehnologija ta situacija veoma sporo menja neophodno je integrisati savremene multimedijalne tehnologije sa uobičajenim štampanim sadržajem. Tehnologija proširene realnosti (*Augmented reality*) može poslužiti kao most između tradicionalnih medija poput knjige i savremenih načina prenosa znanja.

Proširena realnost se u najširem smislu može opisati kao skup tehnologija koje omogućavaju da se računarom generisani objekti, poput teksta, slika, video materijala, 3D objekata, itd. projektuju na korisničku percepciju realnog okruženja [1]. Ovom tehnologijom omogućuje se pokretanje multimedijalnih sadržaja na mobilnim uređajima u interakciji sa sadržajima koji se nalaze u knjizi. Koncept proširene realnosti nudi dodatne mogućnosti za integraciju digitalnog sadržaja u realno okruženje, što do sada nije bio slučaj [2]. Sadržaj je zabeležen pomoću kamere uređaja i veoma je važno da pozadina sadrži pokretač digitalnog sadržaja koji će biti prepoznat putem softvera uređaja.

Ova tehnologija se uspešno primenjuje u industriji video igara, promociji proizvoda i sve češće u obuci operatera uređajima, nastavnom procesima različitih orijentacija. U ovom radu naročita pažnja biće posvećena primeni u oblasti hemije i specifičnosti ove oblasti u pogledu primene tehnologije proširene realnosti u obrazovanju.

Obilje raspoloživog hardvera koji ima mogućnost prikaza proširene realnosti je jedan od pokretača ekspanzije ove tehnologije u svim oblastima ljudske delatnosti. Minimalan hardver neophodan za pokretanje procesa je ulazni uređaj, mašina za procesiranje i ekran za prikaz rezultata. Uz pretpostavku da postoji adekvatan softver rezultati se mogu dobiti počevši od korišćenja veb kamere priključene na personalni računar sa monitorom. Danas su mnogo češće korišćeni mobilni uređaji koji integrišu sve pomenute komponente. Popularizacijom nosive digitalne tehnologije (*wearable hardware*) poput *Google* naočara i sličnih proizvoda predviđa se dalji napredak primene proširene realnosti i dublje integracije u svakodnevni život korisnika.

Svakodnevni razvoj hardverskih performansi omogućuje integraciju novih multimedijalnih sadržaja u okvir proširene realnosti, kao i kombinaciju tih sadržaja. Cilj uvođenja unapređenja u hardverskim i softverskim mogućnostima je postizanje potpune fotorealističnosti virtuelnog sadržaja, kako bi korisnik sliku doživeo kao celinu bez očigledne razlike između realnog i virtuelnog sadržaja. Ovo može biti postignuto unapređenim algoritmima za tumačenje uslova osvetljenja u realnom okruženju i prilagođavanjem virtuelnog sadržaja. Na slici 1 prikazani primeri korišćenje različitih vrsta hardvera za korišćenje proširene realnosti.



Slika 1. Hardver za korišćenje proširene realnosti

a) Personalni računar b) Mobilni telefon c) Nosiva digitalna tehnologija

Figure 1. Augmented reality hardware a) Personal computer, b) Phone, c) Wearable hardware

## PRIMENA PROŠIRENE REALNOSTI U TEORIJSKOJ I PRKTIČNOJ NASTAVI U OBLASTI HEMIJE

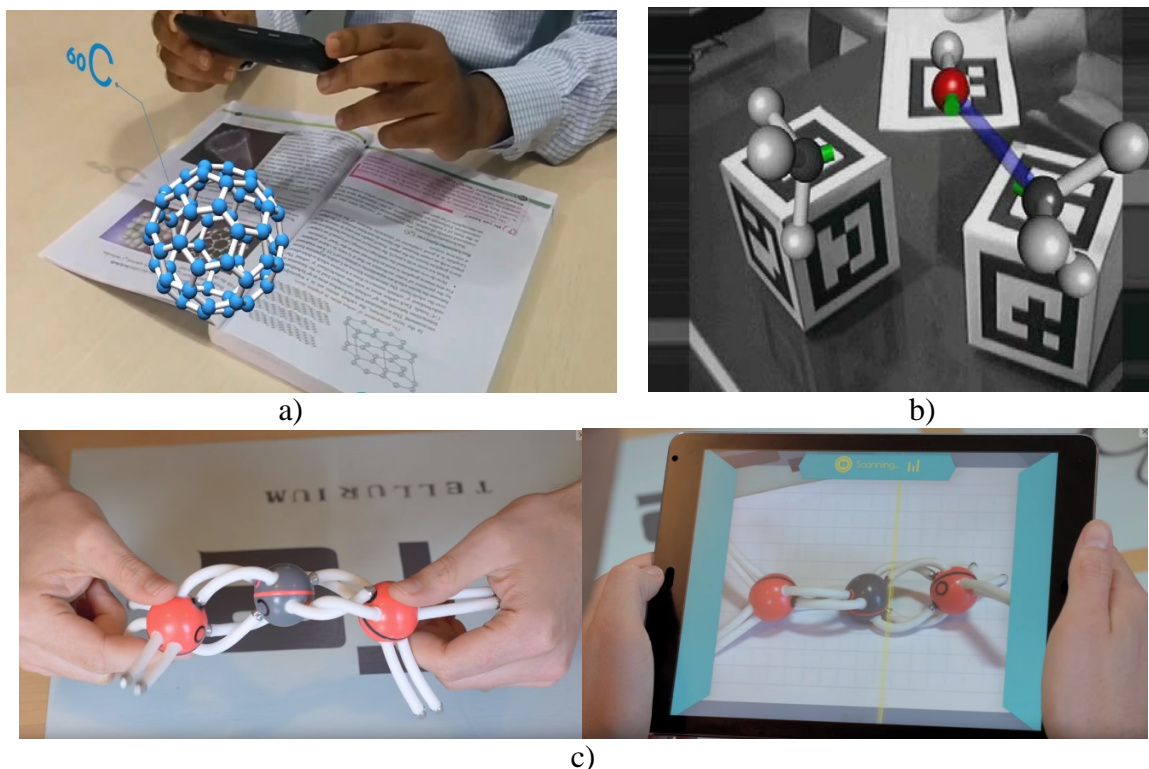
Oblast hemija obiluje sadržajima koje nije moguće prezentovati statičnim slikama u knjigama, kako

je to do sada bilo uobičajeno. Nasuprot tome upotreba video materijala, 3D animacija i interaktivnosti može višestruko unaprediti prenos znanja u ovoj oblasti. Distribuciju ovih sadržaja je moguće izvršiti putem memorijskih medija ili putem interneta, što se obično i koristi. Digitalni formati poput PDF, SWF, ili internet sajtovi raspolazu mogućnošću integracije nastavnog materijala sa multimedijalnim sadržajima. Tehnologija proširene realnosti nudi mogućnost integracije fizičkih objekata, poput knjiga ili laboratorijske opreme sa digitalnim sadržajima koji mogu upotpuniti razumevanje ili izvršiti potpunu simulaciju procesa u digitalnom okruženju.

Najjednostavniji način primene ove tehnologije je dodavanje sadržaja knjigama. Slika na stranici knjige koja se ponaša kao pokretač digitalnog sadržaja se detektuje i dodeljuju joj se koordinate u virtuelnom prostoru, na osnovu tih koordinata u novom sloju se prikazuje novi sadržaj. Slika hemijske jednačine može pokrenuti video snimak reakcije ili prostornu 3D simulaciju procesa. Na slici 2a prikazan je primer aplikacije *Edulus VR*, *Trendyworks LLC*, [3].

Uvrštavanjem interaktivnosti, koja se može postići rukovanjem realnim objektima ili manipulacijom virtuelnim okruženjem značajno se proširuju mogućnosti primene tehnologije. Izradom fizičkih modela koji se prepoznaju od strane aplikacije i koriste se kao pokretači digitalnog sadržaja moguće je izraditi simulacije različitih fizičko-hemijskih procesa. NA slici 2b prikazan je primer *ProjectChemistry*, tehničkog univerziteta u Minhenu [4].

Jedan od poznatijih primera je aplikacija *Happy atoms*, kompanije *Schell Games*, delom finansirane od strane *Institute of Education Sciences*, *U.S. Department of Education*, prikazan na slici 2c [5].



Slika 2. Primena proširene realnosti za obuku u oblasti hemije  
Figure 2. Augmented reality in chemistry education

Istraživanja vezana za rezultate upotrebe proširene realnosti u obrazovanju ukazuju na pozitivne efekte upotrebe ove tehnologije. Istraživani su uticaj na motivaciju, nivo pažnje i zadovoljstvo studenta koji su pohađali kurs u koji je uključena upotreba proširene realnosti. Rezultati ovih istraživanja ukazuju da su ocene motivacije, nivoa pažnje, i zadovoljstva studenta su u proseku veće i da postoje statistički značajne razlike u odnosu na kurseve izvedene konvencionalnim metodama nastave, tj. upotrebom slajdova [7].



Istraživanja sprovedena u nastavi u oblasti hemije sprovedena za uzrast srednje škole i pokazala su značajne rezultat po pitanju unapređenja razumevanja gradiva naročito kod učenika sa slabijim uspehom [8]. Rezultati istraživanja sprovedenih na univerzitskom nivou takođe su pokazala univerzitetskom nivou visok nivo zainteresovanosti studenata korišćenje ove tehnologije u nastavi neorganske hemije vezane za kristale. Naglašena je prednost korišćenje 3D modela za prostorni prikaza jedinjenja u odnosu na uobičajen 2D prikaz, kao i prednost interaktivnosti modela [9].

Važna uloga prenosnih uređaja, a naročito mobilnog telefona, u budućnosti nastave u oblasti hemije je neminovna. Ovo nameće nastavnom osoblju potrebu sticanja novih znanja vezanih za savremen tehnologije i mogućnosti primene u nastavnom procesu [10].

## OGRANIČENJA TEHNOLOGIJE PROŠIRENE REALNOSTI

Osnovni principi tehnologije proširene realnosti su poznati već duže vreme, ali primena u edukaciji se pojavljuje tek nedavno. Ograničavajući faktori za rasprostranjenu primenu ove tehnologije se mogu podeliti na hardverske, softverske i ljudske. Hardverski faktori danas ne predstavljaju ograničenje imajući u vidu pristupačnost i rasprostranjenost uređaja koji integrišu kameru dovoljnih tehničkih karakteristika da zabeleže realan svet, dovoljan hardverski potencijal da procesiraju sliku realnog sveta i virtualne sadržaje istovremeno, i ekran takvog kvaliteta i veličine da omoguće prijatno korišćenje. Prilikom izrade aplikacije može se usvojiti pristup da se edukativni sadržaji prožimaju putem interneta ili da svi materijali budu skladišteni u okviru aplikacije. Pristup internetu je jedno od ograničenja koje se javlja u obrazovnim ustanovama na ovom području, a nasuprot tome aplikacije koje sadrže sve multimedijalne sadržaje opterećuju memoriju uređaja na kom se pokreću. Softver neophodan za implementaciju tehnologije proširene realnosti i dalje je donekle ograničavajući faktor. U poslednjih nekoliko godina pojavili su se softveri koji su značajno olakšali produkciju edukativnih aplikacija zasnovanih na proširenoj realnosti. Cena takvih softvera je i dalje relativno visoka, ali postoje i pristupačne varijante sa određenim ograničenjima u pogledu prava na distribuciju proizvoda. Softverska rešenja poput kombinacije *Unity* i *Vuforia* platformi, *Aurasma* ili neke druge platforme omogućavaju produkciju edukativnih aplikacija zahtevajući minimum novčanih ulaganja i poznavanja programerskih tehnika.

Poznavanje programerskih tehnika i računarskih tehnologija uopšte može se svrstati u ljske faktore. Često se pojavljuje problem kod izrade aplikacija za edukaciju kod specifičnih oblasti kao što je hemija jer predavači nemaju predznanja neophodna za proizvodnju funkcionalnih aplikacija, a nasuprot tome programeri ne raspolažu znanjima vezanim za datu oblast nauke. Ovo iziskuje saradnju većeg tima, a imajući u vidu da edukacija na ovim prostorima nije visoko profitabilna oblast često nije moguće oformiti takve timove. Poznavanje programiranja nije jedina prepreka, već pomenuti multimedijalni sadržaji, 3D modeli i animacije, kao i interaktivnost zahtevaju određeni nivo ekspertize u svakoj od ovih oblasti kako bi konačan proizvod bio funkcionalan i dao željene rezultate u nastavnom procesu. Izrada 3D modela kao specifična oblast danas je takođe poprilično uprošćena, naročito ubrzanim razvojem fotogrametrijskog skeniranja objekata. Fotogrametrija je način prikupljanja informacija o obliku objekta na osnovu merenja i tumačenja fotografija tog objekta [11].

Nasuprot stvaralaca edukativnih aplikacija su korisnici tih aplikacija i problemi u prihvatanju i uviđanju prednosti korišćenja novih tehnologija. Generalni stav je da se realni laboratorijski uslovi ne mogu zameniti ovakvim aplikacijama i da je izvođenje realnih eksperimenata neophodno u procesu obrazovanja u oblasti hemije. Ovakve aplikacije nisu ni namenjene potpunoj zameni realnih laboratorijskih vežbi već boljoj pripremi za izvođenje praktičnih zadataka i razumevanju

Dodatna ograničenja za primenu proširene realnosti u edukaciji koja nisu direktno vezana za hemiju, poput GPS lociranja i sličnih, su obrađena u radovima istraživača iz sfere kompjuterskih tehnologija i obrazovanja [12, 13, 14].



## ZAKLJUČAK

Uzimajući u obzir sadašnje stanje tehnologije nije moguće navesti validne razloge za isključivu upotrebu knjiga kao sredstva za prenos znanja. Dostupnost hardvera i svakodnevno napredovanje softvera u pogledu lakoće korišćenja nameću tehnologiju proširene realnosti kao logičan korak u pravcu integracije novih i starih metoda prenosa znanja, a kasnije najverovatnije i potpunog prelaska na digitalne oblike prenosa znanja. Uz navedene prednosti potvrđeno je i zadovoljstvo korisnika proširenim mogućnostima za sagledavanje nastavnog gradiva. Problemi koji su diskutovani ne predstavljaju problem za implementaciju ove tehnologije u realnim uslovima, već ukazuju na mogućnosti unapređenja u narednom periodu.

## LITERATURA

- [1]. Ronald T. Azuma, A Survey of Augmented Reality, Presence: Teleoperators and Virtual Environments Vo 6, No. 4, August 1997, pp. 355-385.
- [2]. Dix, A., Finlay, J., Abowd, G. D., Beale, R.: Human- Computer Interaction, 3rd ed., Pearson Education Limited (2004), p. 716.
- [3]. Aplikacija Edulus VR Virtual Reality, Trendyworks LLC (Online). Dostupno na: <http://www.edulusvr.com/> (10. 09. 2016.)
- [4]. Augmented Chemistry (Online). Dostupno na: <http://campar.in.tum.de/Chair/ProjectChemistry> (10. 09. 2016.)
- [5]. Aplikacija Happy Atoms, Schell Games (Online). <http://www.happyatoms.com/> (10. 09. 2016.)
- [6]. Costas, B., Simon, M., The Table Mystery: An Augmented Reality Collaborative Game for Chemistry Education, Serious Games Development and Applications, Lecture Notes in Computer Science, Springer Publishing (2013); p. 86-95.
- [7]. Di Serio, A., Ibáñez, M. B., Kloos C. D., Impact of an augmented reality system on students' motivation for a visual art course, Computers & Education 68, Elsevier (2013) pp. 586–596.
- [8]. Su Cai, Xu Wang, Feng-Kuang Chiang, A case study of Augmented Reality simulation system application in a chemistry course, Computers in Human Behavior 37 Elsevier (2014) pp. 31–40
- [9]. Núñez-Redó, M., Quirós, R., Carda, J. B., Camahort, E., Collaborative augmented reality for inorganic chemistry education, 5th WSEAS / IASME International Conference on ENGINEERING EDUCATION (EE'08), Heraklion, Greece, July 22-24, 2008, pp. 22-15.
- [10]. Williams, A. and Pence, H., Smart Phones, a Powerful Tool in the Chemistry Classroom, Journal of Chemical Education 88, American Chemical Society and Division of Chemical Education, Inc. (2011), pp.683–686,
- [11] Lužanin, O., Puškarević, I., Investigation of the accuracy of close-range photogrammetry – a 3D printing case study, Journal of Graphic Engineering and Design Vol. 6, No. 2. (2015), pp. 31-18.
- [12] FitzGerald, E., Ferguson, R., Adams, A., Gaved, M., Mor, Y., Thomas, R., Augmented reality and mobile learning: the state of the art, International Journal of Mobile and Blended Learning (2013).
- [13] Dunleavy, M., Dedee, C., Mitchell, R., Affordances and limitations of immersive participatory augmented reality simulations for teaching and learning. Journal of Science Education and Technology, 18(1), Springer (2013). pp.7–22.
- [14] N. Aziz, K. Aziz, A. Paul, A. Yusof, N. Noor, Providing Augmented Reality Based Education For Students With Attention Deficit Hyperactive Disorder Via Cloud Computing: Its Advantages. In: 14th International Conference on Advanced Communication Technology (ICACT), Feb. 2012, pp. 577–581.

## IMPLEMENTATION OF MODERN MULTIMEDIA TOOLS IN CHEMISTRY EDUCATION

Gojko Vladić, Neda Milić, Nemanja Kašiković, Magdolna Pal, Sandra Dedijer

University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design,  
vladicg@uns.ac.rs, nedamilic@uns.ac.rs, knemanja@uns.ac.rs, apro@uns.ac.rs, dedijer@uns.ac.rs

Modern communication technology is advancing each day, as this happens books are perceived as old-fashioned. With further development of mobile communication devices internet is widely available. This enables the exchange of variety of electronic materials. Having in mind that books are predominant way of knowledge transfer in education system despite the advancements in information technologies. The augmented reality technology may serve as the bridge between traditional and new media. Augmented reality is a variation of virtual reality as it is more commonly called. This technology provides possibility of triggering multimedia content by the printed imagery contained in the books thus completely immersing a user inside a combined real and synthetic environment. Ideally, it appears that the virtual and real objects coexisted in the same space. Chemistry is the education subject that can surly benefit from this technology and utilization of 3d animation, video materials and interactive content, in contrast to the static imagery and its limitations. Aim of this paper is to explore and present opportunities for utilization of the augmented reality technology for enriching education in the chemistry field. As a result this could start the transition from printed media to modern multimedia tools in chemistry education.

Key words: Education, knowledge transfer, augmented reality

**ENVIRONMENTAL ENGINEERING**

## AMMONIUM REMOVAL FROM MUNICIPAL WASTEWATER WITH NITRIFICATION AND DENITRIFICATION

Scientific paper

\*Toromanović Merima<sup>1</sup>, Ibrahimpašić Jasmina<sup>1</sup>

<sup>1</sup>University of Bihać, Biotechnical Faculty  
Luke Marjanovića bb, 77000 Bihać, toromanovic\_merima@hotmail.com

Wastewater of cities and settlements represent a substrate for the growth and multiplication of large numbers of microorganisms, because they contain compounds with carbon, nitrogen and phosphorus, thus enabling implementation of a series of biochemical reactions. The main objective of this study was to remove nitrogen compounds by the process of nitrification and denitrification in municipal wastewater, and meet the requirements for wastewater quality in accordance with the current legislation. In this study, activated sludge from the treatment of wastewater was used. In the activated sludge, by the technique of accumulation of nitrificants and denitrificants, mixed microbial cultures were prepared which showed the ability of nitrification ammonia to nitrate, and the ability of denitrification of nitrate nitrogen to gaseous nitrogen. In the study, municipal wastewater was used in which the initial concentration of ammonia was 150 mg/L. At the end of the process, compounds with nitrogen were completely removed from municipal wastewater. The concentration of organic compounds, expressed as COD, was 289 mg/L in the initial phase, while in the final stage was 51 mg/L.

Key words: activated sludge, nitrification, denitrification, municipal wastewater

### INTRODUCTION

Biodegradability is a fundamental characteristic of municipal wastewater. Biological processes in water treatment can be carried out as aerobic and anaerobic, with the help of aerobic or anaerobic microorganisms [1]. The removal of compounds with nitrogen is a necessary process prior to municipal wastewater discharge into natural recipients.

Nitrogen in municipal wastewater originates primarily from human faeces, garbage and industrial waste, special waste produced by food processing [2]. Bioaccumulation of nitrogen is achieved using the process of aerobic ammonia oxidation or aerobic autotrophic nitrification and anaerobic denitrification [3]. Ammonia oxidizing bacteria (AOB), such as: *Nitrosomonas*, *Nitrosospira* and *Nitrosococcus*, translate ammonia to nitrite. Nitrite oxidizing bacteria (NOB), such as: *Nitrobacter*, *Nitrosospira*, *Nitrococcus* and *Nitrospina* translate nitrite to nitrate [4]. During denitrification nitrates turn into gaseous nitrogen. Nitrogen gas is released into the air, and thus removed from wastewater. These two processes depend on several factors, such as temperature, pH, dissolved oxygen, alkalinity, and toxicity [5,6,7]. According to Metcalf and Eddy (2003), Hammer (2008), Gerardi (2002) and Sedlak (1991), the temperature factor is of great importance for the development of biological organisms. Temperature affects the metabolic activity of microorganisms as well as the reaction rate, and has a great influence on the oxygen consumption.

The main objective of this study was to remove nitrogen compounds by the process of nitrification and denitrification in municipal wastewater and meet the requirements for wastewater quality in accordance with the current legislation.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

Municipal wastewater was used as a basic substrate in the experiments of allocation and adaptation of microorganisms that carry out processes of nitrification and denitrification. Wastewater samples were stored at +4°C in order to avoid degradation of biodegradable substances from water. The processes of nitrification and denitrification were conducted in a laboratory reactor with working volume of 2 liters. Aerobic conditions were achieved by aeration reactor contents and bringing the air with the help of aquarium pumps. Denitrification was carried out in conditions without aeration, with stirring the reactor contents with the help of the mixer placed in the reactor. In the study, activated sludge from the treatment of wastewater was used in which, with a technique of accumulation of nitrificants and denitrificants, mixed microbial cultures were prepared showing the ability of nitrification ammonia to nitrate, and the ability of denitrification of nitrate nitrogen to gaseous nitrogen.

The activity of the microbial culture for the removal of nitrogen compounds was determined by measuring the concentration of ammoniacal nitrogen, nitrite, nitrate, pH, dissolved oxygen concentration and the concentration of the microbial biomass. All analytical parameters were determined by methods prescribed by APHA [10].

## RESULTS AND DISCUSSION

Experiments were performed gradually increasing the concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  from 50 mg/L to 150 mg/L. After the technique of enrichment and adaptation of microbial cultures, which showed the ability of biodegradation, municipal wastewater was added in experiments. Table 1 shows the initial values of physico-chemical properties of municipal wastewater.

Table 1. Chemical properties and physical indicators of quality municipal wastewater

Parameter	Value	Limits
Colour	Dark yellow	-
Flavour	Strong odour	-
Temperature (°C)	16	30
Ph	8.3	6.5-9.0
Conductivity(μS)	914	-
Oxygen saturation (%)	7.8	-
Dissolved oxygen (mg/L)	3.8	-
Depositing substances (ml sediment)	7	0,5
Evaporated residue (mg/L)	801,61	-
Annealed rest (mg/L)	278	-
Suspended solids (mg/L)	1114	35
Nitrites (mg/L)	0,98	-
Nitrates (mg/L)	1,5	10
Ammonia (mg/L)	150	10
COD (mgO <sub>2</sub> /L)	289	125
BOD(mgO <sub>2</sub> /L)	250	25

Substrates for nitrification were added to the sludge from the treatment of wastewater. The concentration of the  $\text{NH}_4\text{-N}$  was set to the initial 50 mg/L.

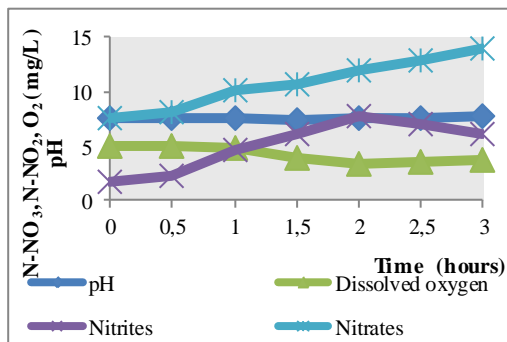


Figure 1.  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , dissolved oxygen concentration and pH value determined during the process of nitrification

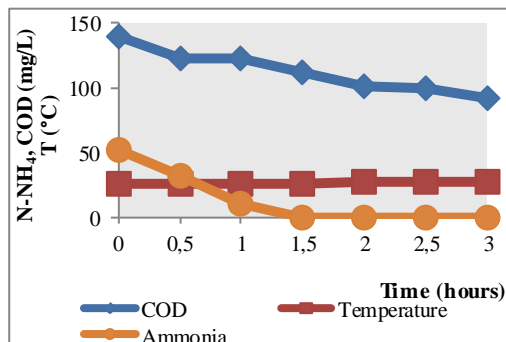


Figure 2. The concentration of organic substances expressed as COD and  $\text{NH}_4\text{-N}$ , as well as the temperature determined during the process of nitrification

After the technique of adaptation and enrichment, the microbial culture capable of biodegradation was prepared, municipal wastewater was added in the sludge in such an amount that the initial concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  was 75 mg/L, since the concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  in the effluent was 150 mg/L. Because of the high concentration of ammoniacal nitrogen in municipal wastewater, municipal wastewater was added in the sludge in the mode to gradually increase concentrations of  $\text{NH}_4\text{-N}$ .

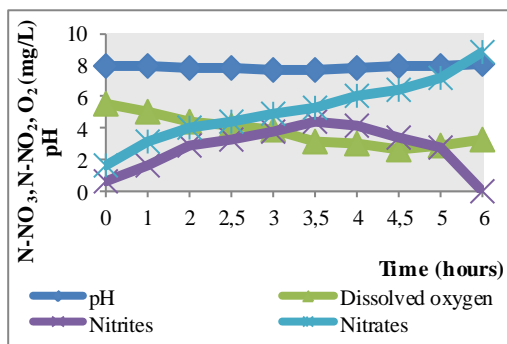


Figure 3.  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , dissolved oxygen concentration and pH value determined during biodegradation process of wastewater

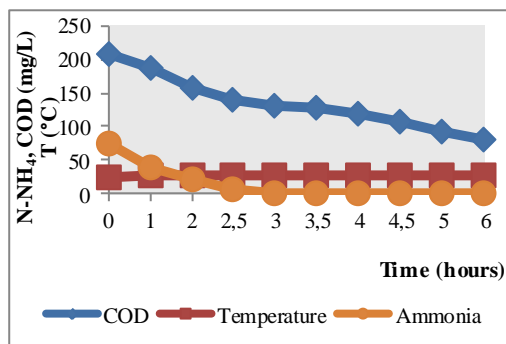


Figure 4. The concentration of organic substances expressed as COD and  $\text{NH}_4\text{-N}$ , as well as the temperature determined during the process of nitrification

In the sludge from the wastewater treatment only municipal wastewater was added in the concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  150 mg/L. The total volume of the reactor was 2L.

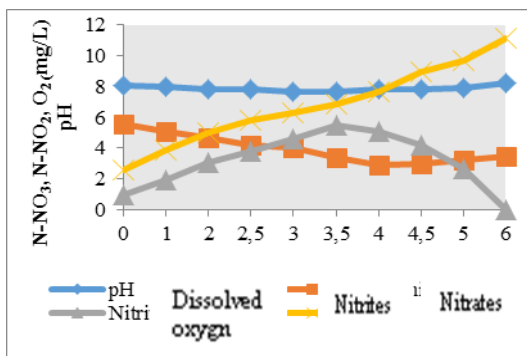


Figure 5.  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , dissolved oxygen concentration and pH value determined during the biodegradation process of wastewater

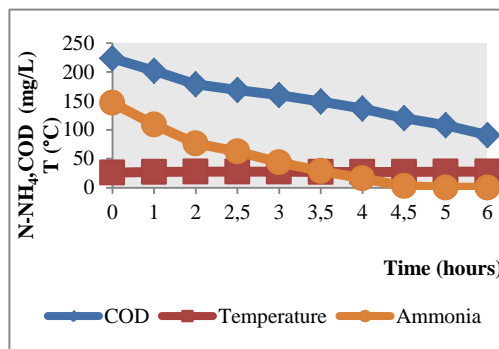


Figure 6. The concentration of organic substances expressed as COD and  $\text{NH}_4\text{-N}$ , as well as the temperature determined during the process of nitrification

After 6 hours, when nitrite nitrogen fully oxidized into nitrate nitrogen, an experiment was set to investigate the ability of the microbial culture to implement of the denitrification. Denitrification was conducted in anaerobic conditions only by stirring. Parameters were monitored every 3 hours, and after 24 hours.

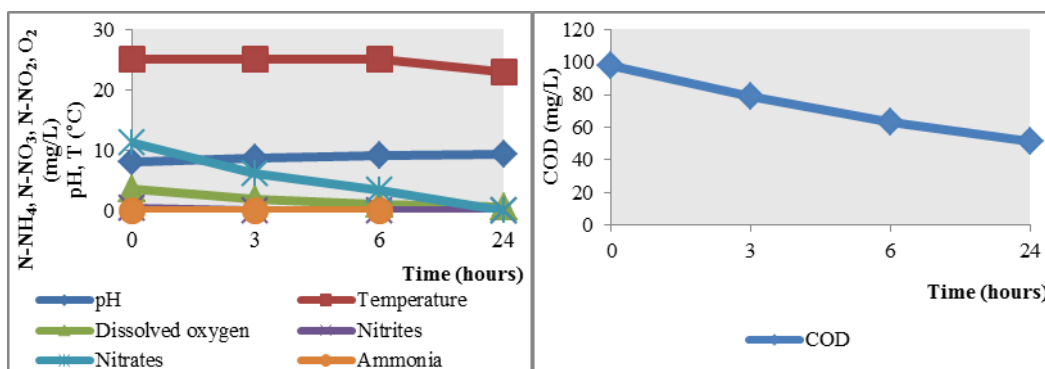


Figure 7.  $\text{NH}_4\text{-N}$ ,  $\text{NO}_3\text{-N}$ ,  $\text{NO}_2\text{-N}$ , concentration of dissolved oxygen, pH and temperature during the process of denitrification

Figure 8. The concentration of organic substances expressed as COD

While conducting the experiments of the removal of compounds with nitrogen from municipal wastewater a change in the colour of wastewater was noticed. In Figures 9 and 10, the colour change is evident, before and after biodegradation of wastewater.



Figure 9 and 10. Colour of municipal wastewater before and after biodegradation

## DISCUSSION

Municipal wastewater contains significant amounts of organic and inorganic nitrogen and phosphorus compounds. Nitrogen removal is based on implementation of the processes of nitrification and denitrification [10,11]. Activated sludge from the wastewater treatment was used in experiments. In the study of the process of nitrification (Figure 1 and 2), wherein the initial concentration of the  $\text{NH}_4\text{-N}$  was set to the initial 50 mg/L, nitrification was accomplished in six hours. In this assay, the oxidation of ammonia was achieved during two hours, with the accumulation of nitrate and nitrite. Extended aeration during further three and half hours, nitrite was completely converted to nitrate. The rate of removal of ammonia was 20.24 mg  $\text{NH}_4\text{-N/L,h}$ . The highest concentration of nitrite was 3.5 mg/L determined in the third hour of nitrification. The profile of dissolved oxygen concentration during these experiments (Figure 1) shows pronounced oxygen consumption during the oxidation of  $\text{NH}_4\text{-N}$ . After completing nitrification, dissolved oxygen concentration rapidly increased and showed a slight tendency to further grow by the end of the experiment. After nitrification,  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration was 7.2 mg/L. The experiment was conducted at temperature  $25\pm 2$  and the concentration of organic ingredients is expressed as COD (Chemical Oxygen Demand). The rate of degradation of organic substances, expressed as COD, was 17.5 mg/L,h.

In a further process, nitrification was carried out under the following conditions;  $\text{NH}_4\text{-N}$  concentration was set to the initial 75 mg/L. In the study, the process of nitrification (Figure 3 and 4), was achieved in six hours. The rate of ammonia removal was 27.36 mg  $\text{NH}_4\text{-N/L,h}$ . The highest concentration of nitrite was 4.4 mg/L, determined after three and a half hours of nitrification, when all the  $\text{NH}_4\text{-N}$  was converted to  $\text{NO}_3\text{-N}$  and  $\text{NO}_2\text{-N}$ . After complete nitrification,  $\text{NO}_3\text{-N}$  concentration reached 8.8 mg/L. The rate of degradation of organic substances, expressed as COD, was 17.5 mg/L,h.

The nitrification of municipal wastewater was carried out with a previously prepared mixed microbial culture and municipal wastewater. The concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  was 150 mg/L (Figure 5 and 6). Complete nitrification was achieved in six hours. The rate of ammonia removal was 28.82 mg  $\text{NH}_4\text{-N/L,h}$ . After complete nitrification, the concentration of  $\text{NO}_3\text{-N}$  reached 11.4 mg/L. The experiment was performed at temperature  $26\pm 2$ . The concentration of dry matter amounted to 3.5 g/L.

After nitrite nitrogen had been fully oxidized, and after six hours passed into nitrate nitrogen, an experiment was set to investigate the ability of the microbial culture for the denitrification process. Denitrification was conducted in anaerobic conditions, only by stirring. Parameters were monitored every three hours, and after 24 hours. The concentration of  $\text{NH}_4\text{-N}$  in the process of denitrification did not change, and amounted to 0 mg/L. The concentration of nitrite and nitrate reduced during the process of denitrification. Nitrates were, from an initial 11.5 mg/L, after 24 hours, completely oxidized to nitrogen gas. After 24 hours, the dissolved oxygen concentration was 0.8 mg/L. The process of denitrification follows the increase in pH (Figure 7 and 8).

## CONCLUSIONS

- In the activated sludge from the wastewater treatment, which was used in the study, by the technique of accumulation of nitrificants and denitrificants, mixed microbial culture was prepared which showed the ability to simultaneously nitrify and denitrify nitrogen compounds in chemically defined medium in the municipal wastewater.
- Biological processes with activated sludge enabled very efficient removal of nitrogen substances from wastewater.
- Wastewater investigated in this study was municipal wastewater in which the organic



ingredients were biodegradable, which is confirmed by the study results.

- With the process of nitrification ammonia nitrogen is converted to nitrite, which is less harmful form of nitrogen for living world of watercourses. Extended aeration nitrite nitrogen is oxidized to nitrate.
- In the experiment of nitrification with municipal wastewater, the rate of oxidation of ammonia at pH 8.1 was 28,82 mg NH<sub>4</sub>-N/L.h. During the extended aeration during the last hours, nitrite was completely converted to nitrate and complete nitrification was conducted.
- Because of the low cost and high efficiency, activated sludge process is one of the most common methods of biological wastewater treatment. One of the important characteristics of the activated sludge process is its eco-friendliness in terms of that this method does not generate additional waste, and generates no additional impact on the environment.

## LITERATURE

- [1] Wang, K. Enhanced Biological Nitrogen Removal by Increasing Wastewater Temperature in An Activated Sludge System. Industrial Ecology, Royal Institute of Technology, Stocholm (2012), pp. 3–16.
- [2] Horan, N.J. Biological wastewater Treatment System-Theory and Operation. John Wiley & Sons, New York (1996).
- [3] Henze, M., Harremoës, P., La Cour Jansen, J., Arvin, E. Wastewater Treatment. Biological and Chemical Processes. 3. Ed. (2002) pp. 89-108.
- [4] Jeyanayaga, S. True Confessions of the Biological Nutrient Removal Process. Florida Water Resources Journal (2005), pp. 37-46.
- [5] Metcalf & Eddy Wastewater Engineering - Treatment and Reuse. 4th edition, New York: McGraw-Hill, (2003) pp. 60, 749
- [6] Hammer, M. J. and Hammer, M. J. Jr. Water and Wastewater Technology. 6th edition, New Jersey: Pearson Prentice Hall (2008).
- [7] Gerardi, M. H. Nitrification and Denitrification in the Activated Sludge Process. New York: John Wiley & Sons, Inc. (2002)
- [8] Sedlak, R. Phosphorus and Nitrogen Removal from Municipal Wastewater –Principles and Practice. 2nd edition (1991), New York: The Soap and Detergent Association.
- [9] APHA Standard Methods for the Examination of Wastewater and Wastewater Treatment. 20. Edition American Public Health Association. American Water Works Association and Water Pollution Control Federation, Washington, D.C (1998).
- [10] Tchobanoglous, G., Burton, F. L., Stensel, H. D. Wastewater engineering: treatment and reuse. Metcalf & Eddy Inc., 4th ed. (2003).
- [11] Zhu, G.B., Peng, Y., Li, B., Guo, J., Yang, Q., Wang, S. Biological removal of nitrogen from wastewater. Rev. Environ. Contam. Toxicol. 192, (2008) pp. 159-195.

## ANALIZA PERCEPCIJE NEPRIJATNIH MIRISA SA BANJALUČKE DEPONIJE

**Naučni rad**

\*Željka Šobot Pešić<sup>1</sup>, Hristina Stevanović Čarapina<sup>1</sup>, Dragana Nešković Markić<sup>1</sup>, Ljiljana Stojanović Bjelić<sup>2</sup>, Draženko Bjelić<sup>3</sup>, Predrag Ilić<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Fakultet zaštite životne sredine, Univerzitet Educons, Sremska Kamenica, Srbija

<sup>2</sup>Fakultet zdravstvenih nauka, Panevropski univerzitet Apeiron, Banja Luka

<sup>3</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, Banja Luka

<sup>4</sup>Institut za zaštitu i ekologiju Republike Srpske, Banja Luka  
zeljkasobot@yahoo.de

Pojava neprijatnih mirisa sa deponije je jedna od pratećih pojava procesa razgradnje odloženog i tretiranog otpada. Neprijatni deponijski mirisi imaju veliki uticaj na kvalitet života u lokalnoj zajednici. Kako je jačanje odnosa sa lokalnom zajednicom jedan od prioriteta u procesu minimizacije negativnih uticaja deponije na životnu sredinu, jedan od prvih koraka u konkretnom slučaju je bio anketiranje stanovništva koje živi u neposrednoj blizini banjalučke deponije. Cilj ankete je bio identifikovati subjektivni doživljaj neprijatnih mirisa (vrstu, intenzitet, učestalost i sl.) kao i potencijalni uticaj različitih mikroklimatskih faktora na pojavu istih. Dobijeni rezultati su dali važne smjernice za pronalaženje potencijalnih rješenja za minimizaciju neprijatnih mirisa na banjalučkoj deponiji.

**Ključne riječi:** neprijatni mirisi, deponija, anketiranje

### UVOD

Sve aktivnosti u procesu upravljanja otpadom – od prikupljanja, recikliranja u postrojenjima, upotrebe transfer stanica, kompostiranja, odlaganja na deponije, mogu biti potencijalni izvori problema za lokalnu zajednicu. Problemi se mogu manifestovati pojavom prašine, buke zbog rada mašina i intenzivnog saobraćaja, pojave neprijatnih mirisa i sl.

U posljednje vrijeme jedan od najvećih izazova u procesima upravljanja deponijama u urbanim okruženjima je upravo kontrola neprijatnih mirisa.

Naime, većina materija u prirodi je podložna razgradnji, gdje se kao rezultat ovih procesa javljaju i neprijatni mirisi. Praksa je pokazala da otpad sa visokim sadržajem organske komponente (ostaci povrća, voća, mesa i sl.) i visokim sadržajem vlage, procesima razgradnje oslobađa vrlo intenzivne neprijatne mirise (daleko intenzivnije od otpada sa manjim sadržajem vlage i organske komponente). Takođe, otpad koji se razlaže u anaerobnim uslovima (npr. u zatvorenim plastičnim kesama) oslobađa intenzivnije neprijatne mirise od otpada izloženog procesima razgradnje u aerobnim uslovima [1,2]. Iz svakodnevnog života nam je poznato da bačen papir u kanti za smeće gotovo i nema mirisa, dok plastična kesa sa ostacima voća ili povrća, iskorištenih pelena i sl. mogu biti izvor izuzetno jakih i neprijatnih mirisa, naročito ukoliko takav otpad duže stoji neodložen i netretiran.

U pitanju je ipak subjektivni osjećaj, pa je teško izvršiti objektivnu procjenu. Na percepciju mirisa uticaj ima veliki broj faktora: prepoznavanje mirisa koja uključuje ljudsku sposobnost da razlikuje mirise, intenzitet (primjećivanje jačine mirisa, npr. slab, jak, umjeren), hedonistički ton (osjećaj da li je miris prijatan, neprijatan, napadan, jedva primjetan i sl.), kvalitet mirisa i njegova kompleksnost (asocijacije na mirise, npr. kao pokvareno jaje, trulo meso ili voće i sl.) [3].

## MATERIJALI I METODE RADA

Podaci analizirani u radu dobijeni su anketiranjem lokalnog stanovništva, u prečniku od 1 km od regionalne deponije Ramići. Anketiranje je izvršeno primjenom upitnika. Sam upitnik se sastojao od 14 pitanja. Pitanja su obuhvatila osnovne podatke ispitanika – od godina i pola, socijalnog statusa i sl. do pitanja vezanih za sam problem neprijatnih mirisa na deponiji i njegovog potencijalnog izvora: od učestalosti i intenziteta neprijatnih mirisa, opisa neprijatnih mirisa, potencijalnog uticaja mikroklimatskih faktora, doba dana i sl.[4]. Anketiranjem je obuhvaćeno 86 ispitanika.

Dobijeni podaci su korišteni za identifikovanje subjektivnih doživljaja neprijatnih mirisa (vrste, intenziteta, učestalosti i sl.) grupe ispitanika, ali i subjektivne procjene ispitanika o potencijalnom uticaju blizine deponije na kvalitet života predstavnika lokalne zajednice.

Činjenica je da su pojedinačni odgovori na mirise vrlo promjenljivi i pod uticajem mnogih faktora, uključujući osjetljivost, starost, prethodno izlaganje neprijatnim mirisima, psihološke i socijalne faktore, kao i nivo brige o potencijalnoj šteti neprijatnih mirisa na zdravlje, što je sve igralo važnu ulogu u svakom odgovoru pojedinca, tj. ispitanika [5].

## REZULTATI I DISKUSIJA

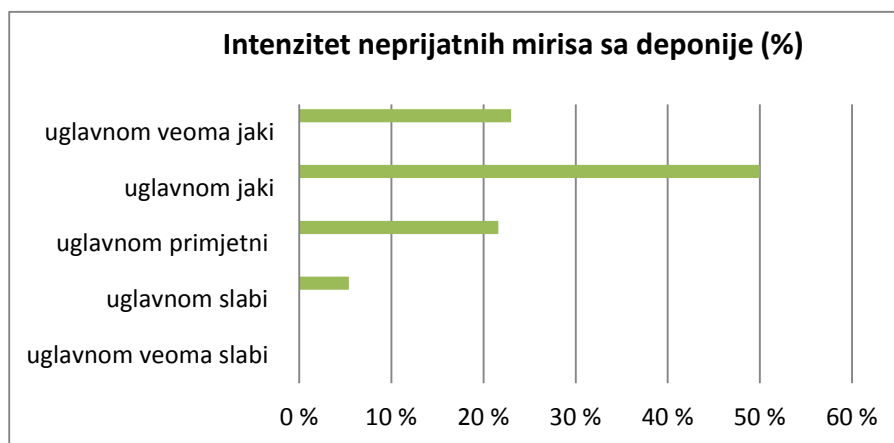
U anketiranoj grupi, prosječne godine ispitanika su iznosile 46. Veći broj ispitanika je bio muškog pola (57.3%). Zaposleni su činili 51.2% ispitanika, nezaposleni 22%, penzioneri 19.5%, a učenici/studenti 7.3% ispitanika.

Najveći broj anketiranih živi na udaljenosti većoj od 500 m od deponije. Rezultati ankete su pokazali da gotovo svi anketirani žive u blizini deponije deceniju ili duže, i to: više od deset godina (52.2%), više od dvadeset godina (27.9%) i više od trideset godina (19.6%).

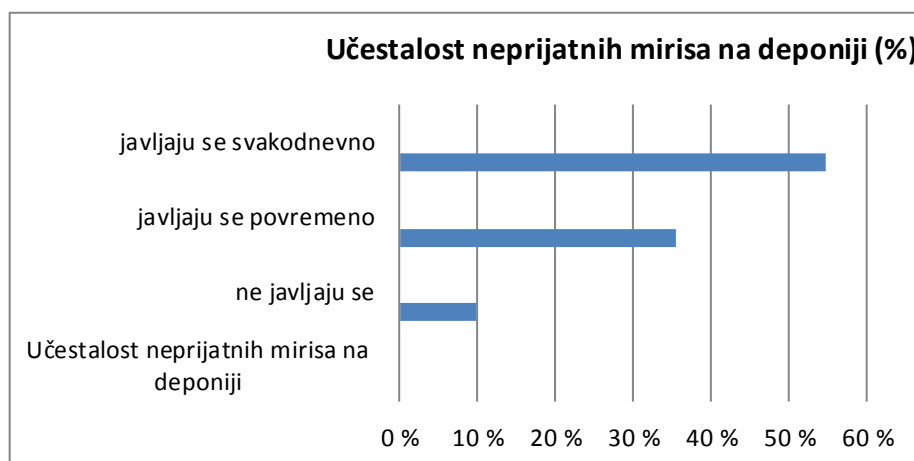
Analizirani su dobijeni rezultati ankete vezani za procjenu intenziteta, učestalosti neprijatnih mirisa, subjektivnog doživljaja neprijatnih mirisa sa deponije, potencijalnog uticaja mikroklimatskih faktora na pojavu istih, kao i stav anketiranih o potencijalnom uticaju blizine deponije na kvalitet života lokalnog stanovništva.

Intenzitet se odnosi na percepciju snage neprijatnog mirisa ispitanika. Neka jedinjenja prisutna u niskim koncentracijama, pa čak i samo u tragovima, mogu pojačati intenzitet neprijatnih mirisa. Takav slučaj je npr. sa sumpor vodonikom ( $H_2S$ ) koji je u tragovima prisutan i u deponijskom gasu [6,7].

Koristeći skalu od uglavnom veoma slabih mirisa do uglavnom veoma jakih mirisa, najveći broj ispitanika se izjasnio da su neprijatni mirisi uglavnom jaki (50%) i uglavnom veoma jaki (23%), dok se 90.2% ispitanika izjasnilo da se mirisi javljaju povremeno ili svakodnevno.

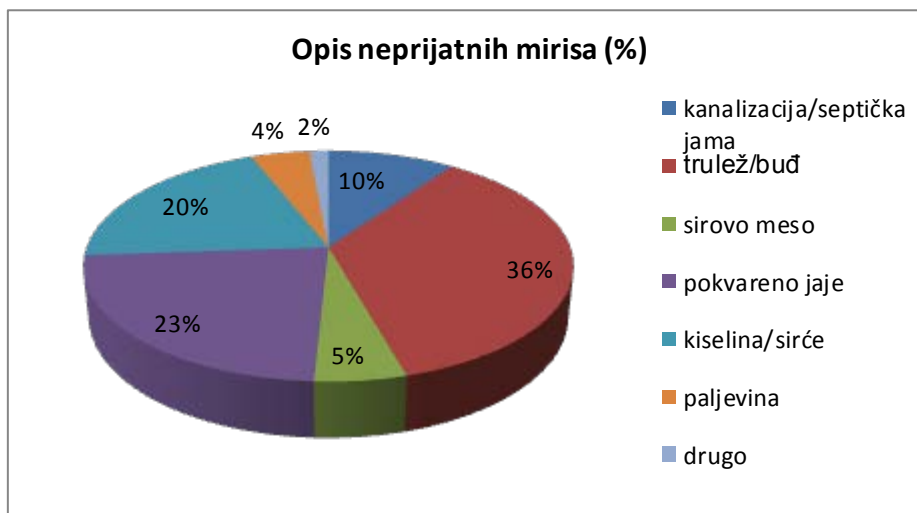


Slika 1. Intenzitet neprijatnih mirisa sa deponije – rezultati ankete  
Figure 1. The intensity of odors from the landfill – questionnaire results



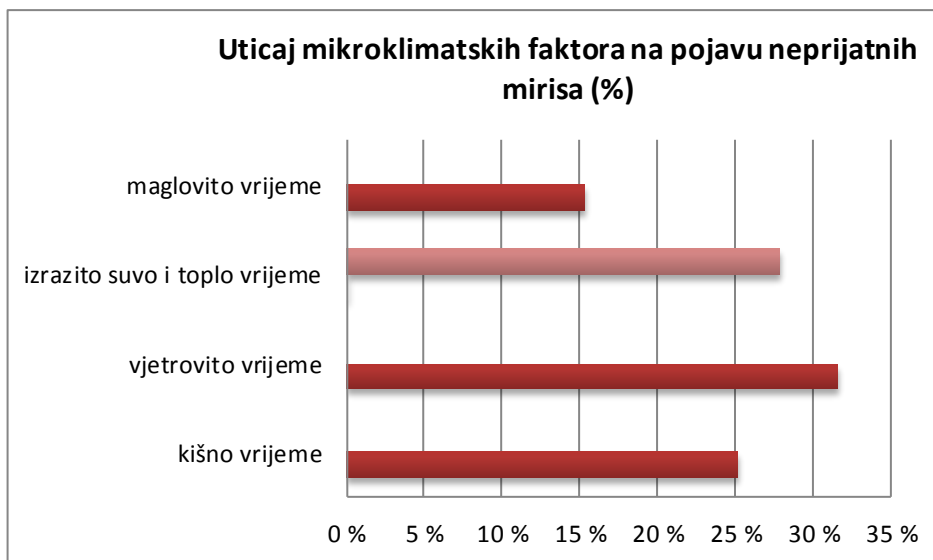
Slika 2. Učestalost neprijatnih mirisa na deponiji – rezultati ankete  
Figure 2. Frequency of odor at the landfill - questionnaire results

Uzimajući u obzir subjektivni doživljaj i opis neprijatnih deponijskih mirisa, od ponuđenih opcija, najveći broj ispitanika se izjasnio da ih neprijatni mirisi uglavnom podsjećaju na miris truleži/buđi (35.8%), pokvarenog jajeta (23.1%) i kiseline/sirćeta (20.1%).

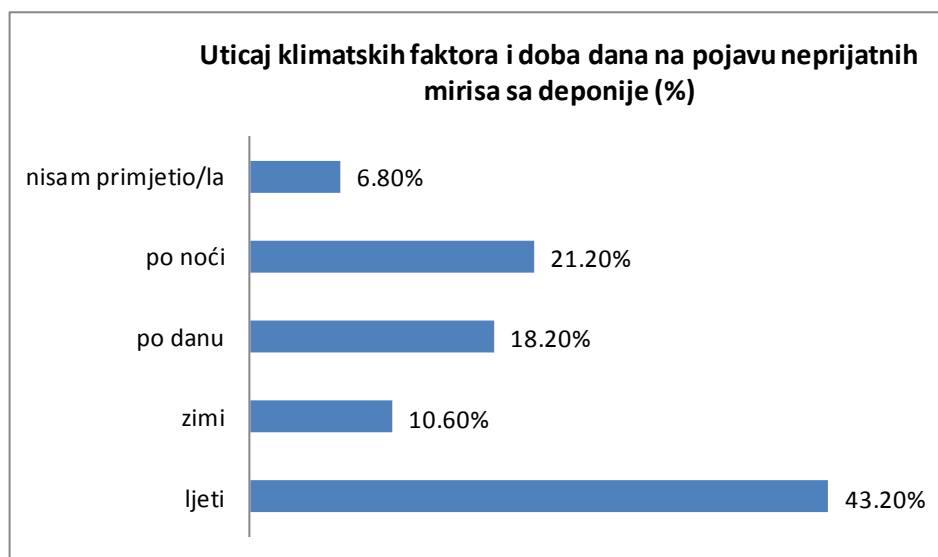


Slika 3. Opis neprijatnih mirisa – rezultati ankete  
Figure 3. Description of odors - questionnaire results

Mikroklimatski uslovi predstavljaju značajne faktore koji mogu uticati na pojavu, intenzitet i učestalost neprijatnih mirisa na deponiji [8]. Što se tiče potencijalnih uticaja mikroklimatskih faktora i pojave neprijatnih mirisa na deponiji, najveći broj ispitanika (31.6%) je izdvojio vjetrovito vrijeme, zatim izrazito suvo i toplo vrijeme (27.9%), pa kišno vrijeme (25.2%). Po mišljenju ispitanika, najmanji uticaj na pojavu neprijatnih mirisa ima maglovito vrijeme (15.3%). Rezultati ankete su pokazali i da je pojava neprijatnih mirisa intenzivnija ljeti (43.2%) i po noći (21.1%).



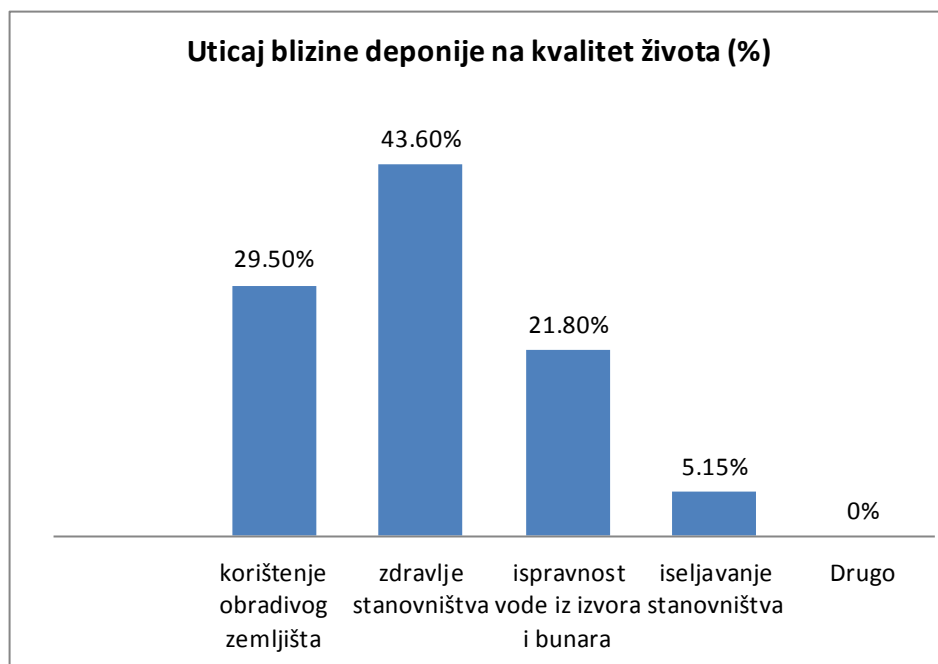
Slika 4. Uticaj mikroklimatskih faktora – rezultati ankete  
Figure 4. Effect of microclimate factors - questionnaire results



Slika 5. Uticaj klimatskih faktora i doba dana na pojavu neprijatnih mirisa – rezultati ankete

Figure 5. The influence of climatic factors and the time of day on the occurrence of odor – questionnaire results

Ispitanici najvećim dijelom smatraju da blizina deponije utiče na zdravlje stanovništva (43.6%), ali i korištenje obradivog zemljišta (29.5%) i ispravnost vode iz izvora i bunara (21.8%).



Slika 6. Uticaj blizine deponije na kvalitet života lokalne zajednice – rezultati ankete

Figure 6. The effect of the proximity of the landfill to the quality of life of the local community - questionnaire results

## ZAKLJUČAK

Anketiranje je korišteno za dobijanje informacija od potencijalnih receptora – ispitanika, na predmetnoj lokaciji. Rezultati do kojih se došlo potvrdili su osnovne pretpostavke: prisustvo neprijatnih mirisa je intenzivnije prije kiše, tokom ljetnjeg perioda, vjetrovitog vremena, uveče, odnosno, potvrđen je anketom potencijalni uticaj atmosferskih i mikroklimatskih faktora. Rezultati ankete pokazuju da je problem neprijatnih deponijskih mirisa gotovo konstantno prisutan, mnogo češće nego što to članovi lokalne zajednice prijavljuju.

Dobijeni rezultati, uz podatke dobijene redovnim programima monitoringa vazduha, vode i mikroklimatskih faktora na deponiji, daju važne smjernice za dalji rad koje za cilj imaju minimizaciju neprijatnih mirisa sa deponije.

Tako redovni procesi tretmana otloženog otpada na deponiji već uključuju redovno svakodnevno prekrivanje otpada zemljom ili drugim inetrnim materijalima. Na radnom dijelu deponije postavljen je sistem biotnova povezanih sa postrojenjem za spaljivanje deponijskog gasa, čijim će se kontinuiranim radom eliminisati problem deponijskih gasova. Pored redovnog programa monitoringa kvaliteta vazduha, biće realizovan i redovan svakodnevni monitoring deponijskih gasova, kao potencijalnih izvora neprijatnih mirisa.

U narednom periodu neophodno je i raditi na smanjenju učešća organskog otpada u samom odloženom otpadu na deponiji. Ovakav cilj zahtijeva učešće i rad svih institucija i pojedinaca u procesu upravljanja otpadom – od nadležnih Ministarstava do samih pojedinaca u domaćinstvima, kroz programe edukacije, pokretanja programa odvojenog sakupljanja otpada i sl.

Kako je jačanje odnosa sa lokalnom zajednicom visoko na listi prioriteta u procesu upravljanja deponijom, u narednom periodu, neophodno je poboljšati komunikaciju sa članovima lokalne zajednice, informisati o aktivnostima na deponiji koje za cilj imaju minimizaciju negativnih uticaja deponije na životnu sredinu, uvesti praksu redovne aktivnosti kontinuiranog anketiranja, organizovanja periodičnih sastanaka sa predstavnicima lokalne zajednice i sl.

## LITERATURA

- [1] Sakawi, Z., Mastura, S., Jaafar, O., Mahmud, M. Community perception of odour pollution from landfills. *Geografia Online<sup>TM</sup> Malaysian Journal of Society and Space*, 7(3) (2011), 18 -23.
- [2] Font, X., Artola, A., Sanchez, A. Detection, Composition and Treatment of Volatile Organic Compounds from Waste Treatment Plants. *Sensors*, april (2011), 4043 – 4059.
- [3] Karagiannidis, A., Tsatsarelis, T., Moussiopoulou: Estimation of Methane Potential from Landfill Gas of the New Hellenic Sanitary Landfills, Eleventh International waste management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy, october 2007, p.162 – 171.
- [4] Wekselberg, V.: Priručnik za anketiranje građana, The Urban Institute, Zagreb (2004), str.12 – 22.
- [5] Firenstein, S. How the olfactory system makes sense of scents. *Nature*, 413 (2011), 211 – 218.
- [6] Ying, D., Chuanyu, C., Bin, H., Yuen, X., Xuejuan, Z., Yingxu, C., Weixiang, W. Characterization and control of odours gases at a landfill site: A case study in hangzhou, China. *Waste Management*, 32 (2012), 317 – 326.
- [7] Capelli, L., Dentoni, L., Sironi, S., Guillot, J.-M. Experimental Approach for the Validation of Odour Dispersion Modelling, *Chemical Engineering Transactions*, 30 (2012), 151 – 156.
- [8] Izhar, T.N.T., Ramli, N.A., Yahaya, A.S. Odour Nuisance near Semi – Aerobic landfill: A Distance – based Study in Malaysia. *International Journal of Environmental Science and Development*, 4 (1) (2013), 32 – 36.

## ANALYSIS OF PERCEPTION OF ODORS FROM BANJA LUKA LANDFILL

\*Željka Šobot Pešić<sup>1</sup>, Hristina Stevanović Čarapina<sup>1</sup>, Dragana Nešković Markić<sup>1</sup>, Ljiljana Stojanović Bjelić<sup>2</sup>, Draženko Bjelić<sup>3</sup>, Predrag Ilić<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Faculty of Environmental Protection, University Educons, Sremska Kamenica, Serbia

<sup>2</sup>Faculty of Health Sciences, Pan-European University "Apeiron", Banja Luka

<sup>3</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, Banja Luka

<sup>4</sup>Institute of protection and ecology Republic of Srpska, Banja Luka  
zeljkasobot@yahoo.de

The occurrence of odors from the landfill is one of the side effects of the decomposition process and treated disposed waste. Unpleasant odors from the landfill have a great impact on the quality of life in the local community. In order to strengthen the relationship with the local community, as one of the priorities in the process of minimizing the negative impact of the landfill on the environment, one of the first steps in this particular case was the questionnaire for the population that lives near Banja Luka landfill. The aim of the questionnaire was to identify the subjective experience of odors, (type, intensity, frequency, etc.) as well as the potential impact of different microclimate factors on the occurrence of thereof. The results have provided important guidelines for finding potential solutions to minimize odors at the Banja Luka landfill.

Keywords: odors, landfill, questionnaire



## CONCENTRATIONS OF TOXIC AND ESSENTIAL HEAVY METALS IN DRINKING WATER IN THE AREA OF EIGHT MUNICIPALITIES OF THE UNA-SANA CANTON

Professional paper

Ekrem Pehlić<sup>1</sup>, Aida Šapčanin<sup>2</sup>, Huska Jukić<sup>3</sup>, Aida Džaferović<sup>1</sup>, Samira Dedić<sup>1</sup>, Nevzeta Ljubijankić<sup>4</sup>, Merima Toromanović<sup>1</sup>, Kemal Salkić<sup>5</sup>

<sup>1</sup>University of Bihać, Faculty of Biotechnical Sciences, Bosnia and Herzegovina

<sup>2</sup>University of Sarajevo, Faculty of Pharmacy, Bosnia and Herzegovina

<sup>3</sup>University of Bihać, School of Health Studies, Bosnia and Herzegovina

<sup>4</sup>University of Sarajevo, Faculty of Natural Sciences and Mathematics, Bosnia and Herzegovina

<sup>5</sup>Agricultural Institute of the Una-Sana Canton, Bosnia and Herzegovina

**Introduction:** Heavy metals and metalloids are natural components of Earth's crust. However, the land can become contaminated with heavy metals and metalloids due to the emission by industrial plants, metal waste, gasoline combustion, use of paints, fertilizers, pesticides, waste water irrigation, the remains of coal burning and petrochemicals spilling. Heavy metals are a group of inorganic chemical hazards, and the most common land are contaminated with lead (Pb), chromium (Cr), arsenic (As), zinc (Zn), cadmium (Cd), copper (Cu) and mercury (Hg). Heavy metals in contaminated soil may pose risks and dangers to humans and the ecosystem. Another problem is the use of contaminated groundwater. The aim of this paper is to examine the content of heavy metals such as lead, cadmium, chromium, zinc, arsenic, cobalt, selenium and iron in drinking water from the richest sources in the eight municipalities of the Una-Sana Canton.

**Method:** The samples have been analyzed on a PerkinElmer atomic absorption AAnalyst 800 spectrometer with Zeeman's correction. Lead (Pb), cadmium (Cd), cobalt (Co), chromium (Cr), selenium (Se), arsenic (As), zinc (Zn) and iron (Fe) have been analyzed by the flame technique.

**Results:** Cadmium concentrations in the samples ranged from 0.001 to 0.003 mg/L, and the values of Zn from 0.001 to 0.048 mg/L, and Fe from 0.001 to 0.014 mg/L. The concentration values for lead, arsenic and chromium were below the detection limit, i.e. less than the concentration standards. As for cobalt, the concentrations were from 0.001 to 0.015 mg/L. Selenium concentration ranged from below the detection limit to 0.013 mg/L.

**Conclusions:** The measured concentrations for all analyzed heavy metals did not exceed the permissible limits prescribed by the Regulation on natural mineral and natural spring waters in BiH and the Regulation on health safety of drinking water in BiH. Furthermore, the concentrations of all heavy metals in the samples were in accordance with the Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption.

**Key words:** heavy metals, spring water, EU Directive

### INTRODUCTION

Heavy metals and metalloids are natural components of Earth's crust. However, the land can become contaminated with heavy metals and metalloids due to emission by industrial plants and mines, metal waste disposal, gasoline combustion, the use of paints, fertilizers, pesticides, waste water irrigation, coal combustion and atmospheric deposition. Heavy metals are elements with a specific gravity greater than 5.0 g/cm<sup>3</sup> [1]. With the rapid development of industry, heavy metals in waste water that are directly or indirectly discharged into the environment increasingly pollute the soil, especially in developing countries [2]. Unlike organic impurities, heavy metals are not

biodegradable and tend to accumulate in living organisms, and many heavy metal ions are known to be toxic or carcinogenic. Heavy metals that can cause certain health problems in small or large quantities in industrial waste waters are arsenic, copper, nickel, mercury, cadmium, lead and chromium [3]. Zinc is a trace element essential for human health and it is important for the physiological functions in living tissue and regulates many biochemical processes [4]. However, too much zinc in the body in humans can cause significant health problems, such as stomach cramps, skin irritation, vomiting, nausea and anemia [5]. Copper is essential in the metabolism of the human body, but its excessive intake leads to serious toxicological problems, such as vomiting, convulsions, and even death – when taken in huge quantities [6]. The U.S. Environmental Protection Agency has classified cadmium as probable human carcinogen [7]. Exposure of the human body to cadmium can cause serious health problems. Chronic exposure to cadmium is manifested in kidney failure, while high levels of exposure can cause death. Lead can damage the central nervous system, kidneys, liver and reproductive organs, as well as distort basic cellular processes in brain function [8,9]. Toxic symptoms are anemia, insomnia, headache, dizziness, irritability, muscle weakness, hallucinations and kidney damage [10]. Chromium is found in the water mainly in two states: Cr (III) and Cr (VI). Generally, the Cr (VI) is more toxic than Cr (III). Cr (VI) affects human physiology, accumulates in the food chain and causes serious health problems ranging from simple skin irritation to lung cancer [11]. Natural groundwater contamination is the most important problem associated with exposure to arsenic compounds. This relates to inorganic species of As, whereas organic compounds are significantly less toxic or non-toxic. The toxicity of inorganic As includes: changes in the skin (hyperkeratosis, and even skin cancer), neurotoxicity and carcinogenicity, and may cause diabetes. Cardiovascular toxicity of arsenic is associated with hypertension and the so-called Black foot disease due to peripheral circulatory disorders, as well as with atherosclerosis, heart attack and stroke. Fetuses and infants (who were not breast-fed but given porridge) are poorly protected because of the permeability of the placenta for As, and because of the underdeveloped system of detoxification and excretion. It was found that high doses of As during these developmental stages increase the risk of cancer in later (teenage) years. Women are slightly better metabolizers of As than men, which is reflected in the risk of disease related to exposure. Heavy metals are priority environmental pollutants and are becoming one of the most serious environmental problems. Thus, these toxic heavy metals should be removed from waste waters in order to protect people and the environment. Many methods used to remove heavy metal ions include chemical precipitation, ion exchange, adsorption, and electrochemical processing technology [12].

## MATERIALS AND METHODS

Eight different samples were used for the analysis of heavy metals in spring waters for drinking. Sampling was carried out in eight municipalities of the Una-Sana Canton in April 2016, as follows: Bihać, Cazin, Velika Kladuša, Bužim, Ključ, Bosanska Krupa, Sanski Most and Bosanski Petrovac (Table 1).

Table 1. Spring water samples

Sample number	Water source name	The municipality of sampling
1.	Zdena	Sanski Most
2.	Okašnica	Ključ
3.	Sanica	Bosanski Petrovac
4.	Kvrkulja	Velika Kladuša
5.	Musići	Bužim

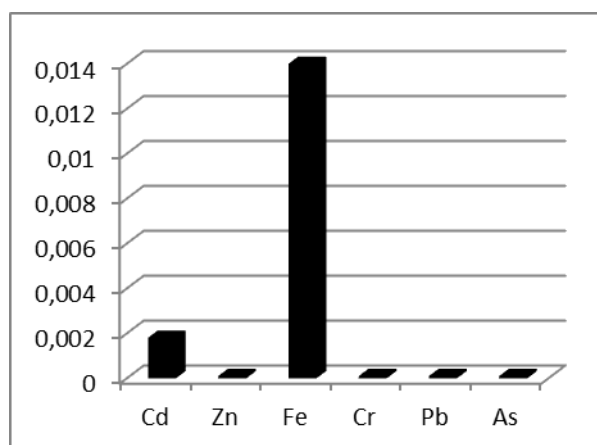
6.	Privilica	Bihać
7.	Stovrela	Cazin
8.	Ada	Bosanska Krupa

The samples were obtained using the standard method for the sampling of spring water for analysis. Certified standards for Cd, Zn, Fe, Cr, Pb and As from 1000 mg/L (Perkin Elmer, USA) were used to calibrate the instrument. Working standards were prepared by diluting the certified standards. Measurements were conducted directly on the atomic absorption spectrophotometer „Perkin Elmer“ AAAnalyst 800 with Zeeman's correction.

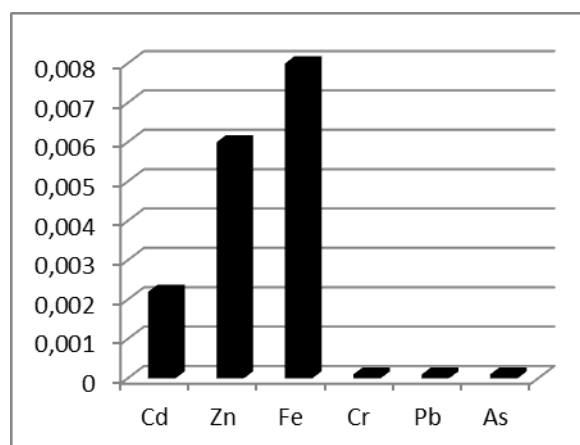
## RESULTS AND DISCUSSION

Table 2. The concentration of heavy metals in the samples

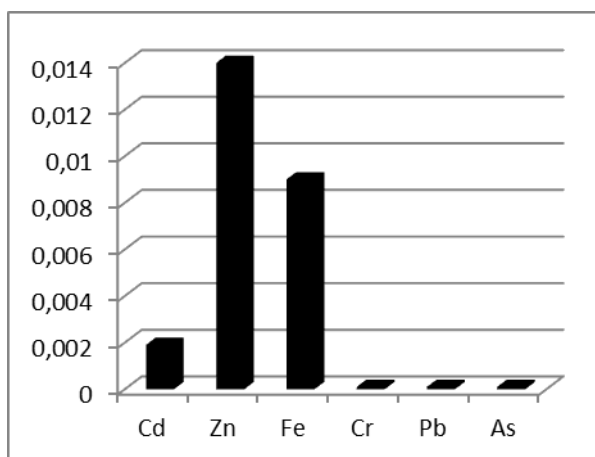
Sample number	Location	Cd (mg/L)	Zn (mg/L)	Fe (mg/L)	Cr (mg/L)	Pb (mg/L)	As (mg/L)
1.	Sanski Most	0,0018	< 0,001	0,0140	< 0,001	< 0,001	< 0,001
2.	Ključ	0,0022	0,006	0,0080	< 0,001	< 0,001	< 0,001
3.	Bosanski Petrovac	0,0019	0,014	0,0090	< 0,001	< 0,001	< 0,001
4.	Velika Kladuša	0,0022	0,009	0,0040	< 0,001	< 0,001	< 0,001
5.	Bužim	0,0028	0,048	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
6.	Bihać	0,0010	0,005	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
7.	Cazin	0,0029	0,006	0,0080	< 0,001	< 0,001	< 0,001
8.	Bosanska Krupa	0,0030	0,029	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001



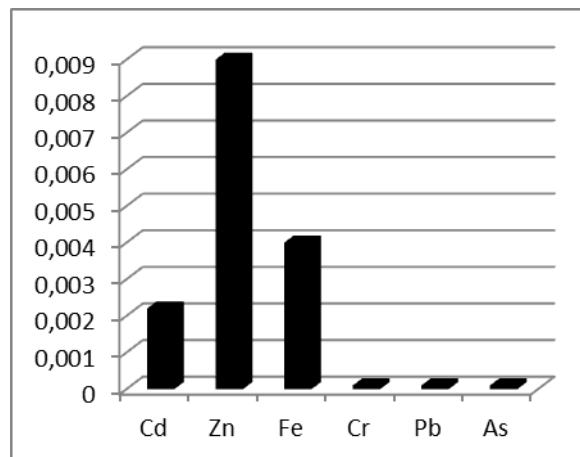
Graph 1. The concentration of heavy metals in water samples from Sanski Most



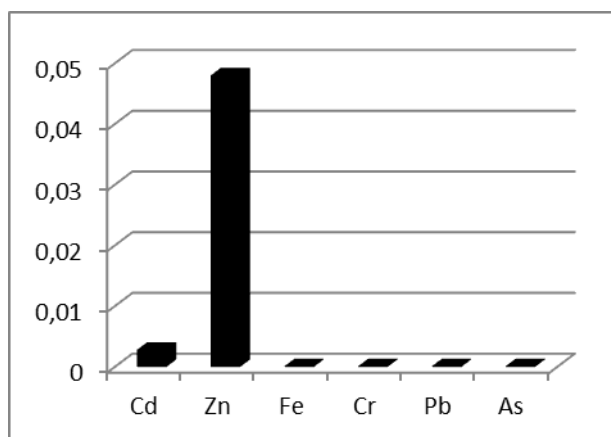
Graph 2. The concentration of heavy metals in water samples from Ključ



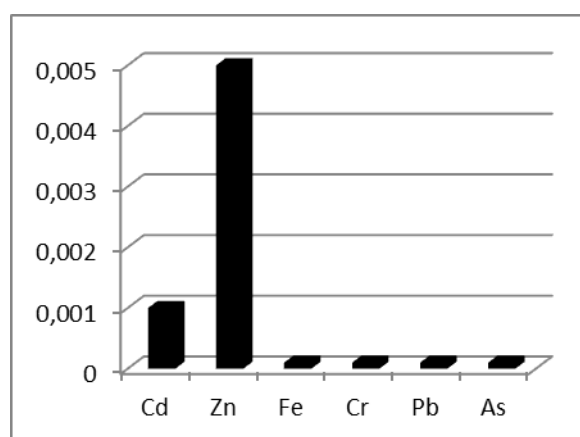
Graph 3. The concentration of heavy metals in water samples from Bosanski Petrovac



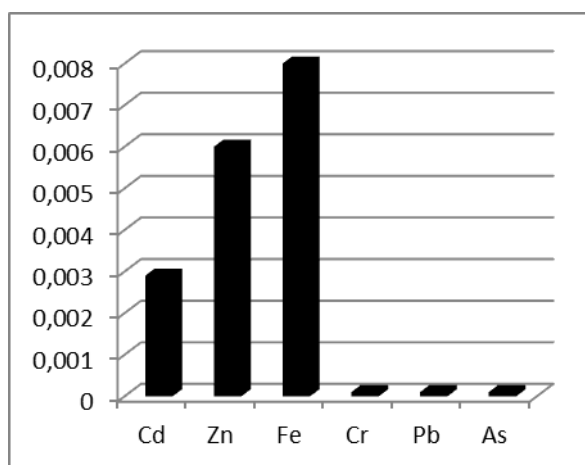
Graph 4. The concentration of heavy metals in water samples from Velika Kladuša



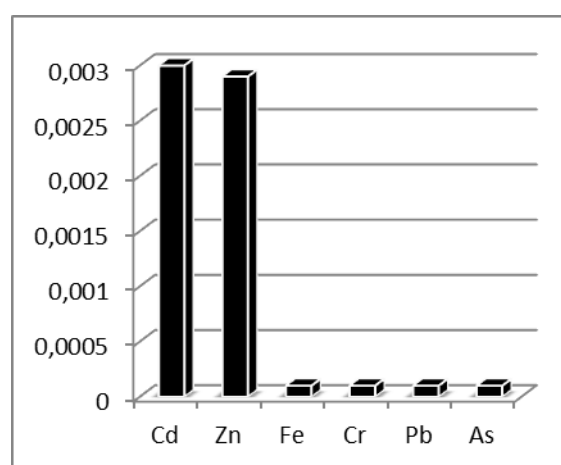
Graph 5. The concentration of heavy metals in water samples from Bužim



Graph 6. The concentration of heavy metals in water samples from Bihać



Graph 7. The concentration of heavy metals in water samples from Cazin



Graph 8. The concentration of heavy metals in water samples from Bosanska Krupa

The content of heavy metals in drinking water depends on soil composition and climatic factors, especially if the content of heavy metals is measured after heavy rainfall and other weather factors. Results of the analysis of heavy metals in spring water samples are given in Table 2. The listed concentrations represent the mean of three parallel determinations. Drinking water samples were taken in April of the current year from eight water sources in eight municipalities of the Una-Sana Canton. The highest Cd concentration measured in the samples was in the sample number eight from the municipality of Bosanska Krupa and amounted to 0.003 mg/L, while the lowest was measured in the municipality of Bihać and was 0.001 mg/L. Concentrations of Cd and Cr permitted by the EU Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption are a maximum of 0.05 mg/L [13]. Also, these values are regulated by the Regulation on natural mineral and natural spring waters in Bosnia and Herzegovina (BiH Official Gazette no. 26/10) and the Regulation on sanitary quality of drinking water in Bosnia and Herzegovina (BiH Official Gazette no. 40/10) [14,15]. The measured Cd concentration values in all municipalities are well below the permissible value. The concentrations of Cr were even below the concentrations in the applied standards for analysis in all eight municipalities of the Una-Sana Canton. Furthermore, according to EU Directive 98/83/EC and the Regulations on maximum permitted concentrations in natural and spring water in BiH, maximum concentrations of As and Pb were 0.01 mg/L, but measured values are considerably lower than the permissible concentrations, so that contents of Pb, Cr and As was below the detection limit of the methods applied in all spring water samples from all eight municipalities. The highest content of Zn was found in the sample from the municipality of Bužim in the value of 0.048 mg/L, and the lowest in the sample from Sanski Most, whose concentration was below the detection limit of the methods applied, i.e. it was less than 0.001 mg/L. We noticed the variation in the concentration of iron: from 0.014 mg/L measured in Sanski Most to concentrations below the standards, as found in the samples from Bihać, Bužim and Bosanska Krupa. In the analyzed spring water samples, zinc content was the highest in comparison to all other analyzed metals. Also, it was noticed that the highest variation referred to the content of Zn in the various samples. The maximum concentration of Zn in the natural and spring water for drinking are not regulated by the EU Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption and the aforementioned Regulations in BiH.

## CONCLUSION

The measured concentrations of all heavy metals analyzed in all municipalities of the Una-Sana Canton did not exceed the permissible limits prescribed by the Regulation on natural mineral and natural spring waters in BiH, as well as the Regulation on health safety of drinking water in BiH. Also, the concentrations of all heavy metals in the samples were in accordance with the „Directive 98/83/EC on the quality of water intended for human consumption“, it can certainly be claimed that the analyzed spring water does not pose threat to human health.

## REFERENCES

1. Srivastava, N.K., Majumder, C.B., Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. J. Hazard. Mater, (151) (2008), 1-8.
2. Fotini N., Panagiotis T., Concentration of heavy metals and trace elements in soils, waters and vegetables and assessment of health risk in the vicinity of a lignite fired power plant, Science of The Total Environment, Vol. (563),(2016), 377-385.

3. Zhang, L., Mo, Z., Qin, J., Li, Q., Wei, Y., Ma, S., Xiong, Y., Liang, G., Qing, L., Chen, Z., Yang, X., Zhang, Z., Zou Y., Change of water sources reduces health risks from heavy metals via ingestion of water, soil, and rice in a riverine area, South China. *Science of The Total Environment*, Vol.(530) (2015), 163-170.
4. Black RE., Zinc deficiency, infectious disease and mortality in the developing world. *Journal of Nutrition*, (133) (2003), 1485-1489.
5. Oyaro, N., Juddy, O., Murago, E.N.M., Gitonga, E., The contents of Pb, Cu, Zn and Cd in meat in Nairobi, Kenya. *Int. J. Food Agric. Environ*, (5) (2007), 119-121.
6. Paulino, A.T., Minasse, F.A.S., Guilherme, M.R., Reis, A.V., Muniz, E.C., Nozaki, J., Novel adsorbent based on silkworm chrysalides for removal of heavy metals from wastewaters. *J. Colloid Interface Sci.* (301) (2006), 479-487.
7. Vinceti M., Venturelli M., Sighinolfi C., Trerotoli P., Bonvicini F., Ferrari A., Bianchi G., Serio G., Bergomi M., Vivoli G., Case-control study of toenail cadmium and prostate cancer risk in Italy. *Sci Total Environ.* 373 (1), (2007), 77-81.
8. Lanphear BP., Hornung R., Khoury J., Yolton K., Baghurst P., Bellinger DC., Canfield RL., Dietrich KN., Bornschein R., Greene T., Rothenberg SJ., Needleman HL., Schnaas L., Wasserman G., Graziano J., Roberts R., Low-level environmental lead exposure and children's intellectual function: an international pooled analysis. *Environmental Health Perspectives*, (113) (2005), 894-899.
9. Mameli O., Caria MA., Melis F., Solinas A., Tavera C., Ibba A., Tocco M., Flore C., Sanna Randaccio F., Neurotoxic effect of lead at low concentrations. *Brain Research Bulletin*, (55) (2001), 269-275.
10. Naseem, R., Tahir, S.S., Removal of Pb(II) from aqueous solution by using bentonite as an adsorbent. *Water Res.*, (35) (2001), 3982-3986.
11. Khezami, L., Capart, R., Removal of chromium(VI) from aqueous solution by activated carbons: kinetic and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater.*, (123) (2005), 223-231.
12. Fenglian, F., Qi W., 2011. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review *Journal of Environmental Management*, (92) (2011), 407-418.
13. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
14. Pravilnik o prirodnim mineralnim i prirodnim izvorskim vodama u BiH (Službeni glasnik BiH br.26/10).
15. Pravilnik o zdravstvenoj ispravnosti vode za piće u BiH (Službeni glasnik BiH br.40/10).

## DETERMINATION OF TOTAL CHLORINE IN WATER BODIES BY FIBER OPTIC SENSOR

Scientific paper

Obrovski Boris<sup>1\*</sup>, Bajić Jovan<sup>2</sup>, Mihajlović Ivana<sup>1</sup>, Vojinović Miloradov Mirjana<sup>1</sup>, Batinić Branislav<sup>2</sup>, Živanov Miloš<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty Of Technical Sciences, Department Of Environmental Engineering, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia (e mail: borisobrovski@uns.ac.rs)

<sup>2</sup>University of Novi Sad, Faculty Of Technical Sciences, Department of Power, Electronic and Telecommunication Engineering, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia

Water quality monitoring program needs to be improved by new methods for the detection of chemical species in the examined water body. Fiber optic sensor (FOS) represents innovative method for monitoring of total chlorine in surface water and water from the swimming pool. FOS absorbs light and based on the color of the sample determines concentration of analytes of interest. FOS converts RGB (Red-Green-Blue) color model in HSV (Hue-Saturation-Value) color model and based on S value determines concentration of total chlorine in water media. FOS was applied for examination concentration level of Cl<sub>2</sub> in samples of river Danube surface water and the water from the swimming pool. Results obtained by standard laboratory analyses (UV-Vis spectrophotometer) are compared with results obtained by FOS in order to demonstrate reproducibility and efficiency of the FOS device. Implemented sensor confirmed to be suitable in laboratory analyses under controlled conditions as substitute for expensive analytical equipment.

Key words: Fiber optic sensor, total chlorine, surface water, swimming pool

### INTRODUCTION

Wastewater discharged from anthropogenic sources and natural processes disturb the quality of water bodies. Ecological and chemical status of environment, especially aquatic system which is used for human activities require high-quality monitoring program therefore of high negative impact on humans and aquatic life. Water from the river Danube can be used for irrigation, industry, human activities, and the most important application is for production of drinking water. Public swimming pools are used for recreation and it is very important to monitor the quality of pools water to prevent a disturbance of human health.

Standard analytical methods are generally accepted and reliable. However, they demonstrated certain limiting factors and intensive effort on the development of new methods for monitoring of different water bodies has been done. Limiting factors are related to the costly and specific chemicals, the complexity of the analysis, the loss of the analyte in the process of sampling, transportation, extraction and storage and impossibility of obtaining real-time results. There is a possibility of changing the concentrations of contaminant in the examined water body if the sampling is carried out in far locations from the laboratory.

FOS is an innovative method that provides a reliable and real-time data on the current chemical state of the examined water bodies. Advantages of the FOS are: simple to use, low-cost device, small dimensions (which enables measurements where other devices do not have access), resistant to electromagnetic influences and corrosion, possibility to use in high aggressive chemical media, enabling measurements in inaccessible and remote areas, without electric power at sampling points, etc. Because of all these characteristics, FOS is suitable instrument that can replace robust conventional techniques and can be used for determination where satisfactory equipment does not

exist. A large number of FOS have demonstrated good efficiency in laboratory tests at controlled conditions, but the small number of devices is commercialized [1].

Today, a great number of FOS are developed for the measurement of various chemical parameters in selected aqueous media. FOS has been developed to detect very low concentrations of nitrate, which allows FOS usage for measuring the concentration of nitrite in drinking water due to its high sensitivity [2,3]. FOS which is applied in laboratory controlled conditions is constructed to detect ammonia, nitrates and chromium in the prepared test solutions. Multiparameter device based on FOS has high sensitivity and low limit of detection which provides the ability for different water bodies where the concentrations of observed parameters are extremely low and it is very difficult to determine the concentration by other methods [4]. Multiparameter FOS were constructed for measuring of temperature, pH and potassium ions in drinking water and aqueous solution [5], for measuring of cyanide, phosphate, sulfate, nitrate and nitrite [6] in water samples, for measurement of heavy metal cations  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Hg}^{2+}$  in the aquatic environment [7], as well as prototype field device for measuring organic pollutants in groundwater [8]. Multiparameter FOS was calibrated for five parameters (orthophosphate, nitrite, sulfate, total chlorine, and hexavalent chromium) in surface water [9].

This paper presents a color fiber optic sensor used to measure total chlorine in samples of Danube river surface water and in swimming pools. The use of chlorine compounds is widespread as a disinfectant for drinking water and swimming pools. During disinfection processes carcinogenic and toxic organic chlorine by-products could be generated. Concentration of chlorine is changing rapidly. Therefore, it is extremely important to receive real and prompt data of the concentration of the chlorine in examined water bodies. The results obtained by standard analytical methods (UV-Vis spectrophotometer) were compared by the results obtained with the FOS to demonstrate the effectiveness and reproducibility of the device. Investigations were conducted to demonstrate possibility of using the FOS in laboratory controlled conditions as a substitute for common analytical equipment.

## MATERIALS AND METHODS

Samples of surface river Danube water for laboratory analysis were collected on the locality of left bank in Danube in Novi Sad (19° 51' 22,987" E, 45° 14' 46,514" N). Samples of pool water were collected from closed swimming pool in Novi Sad, Serbia. Samples are poured into 1 L glass bottles, stored in hand refrigerator at 4 °C, and transported to the laboratory. Concentrations of total chlorine in water samples were analyzed according to the HACH Method (HACH Method 8167) and measured with UV-VIS spectrophotometer (DR 5000, HACH, Germany). Analyses were carried out in accredited Laboratory for monitoring of landfills, wastewater and air, Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Health in Novi Sad.

Operating principle of implemented FOS is the absorption of light. When the light passes through liquid, certain wavelengths will be transmitted while others are absorbed depending on the color of the tested liquid. Fiber optic sensor detects the color and converts RGB color model in HSV color model. The used sensor determines V and S value and calculates concentration of the parameters of interest, and H value which is used for calculation of wavelength. The sensor consists of three plastic optical fibers (POFs) that emit red, green and blue components mounted around a central optical fiber collecting light reflected from the mirror (Figure 2). Three light-emitting diodes red, green and blue are set to different frequencies. In this way detection of the reflected signal is achieved with only one photodetector and three bandpass filters.



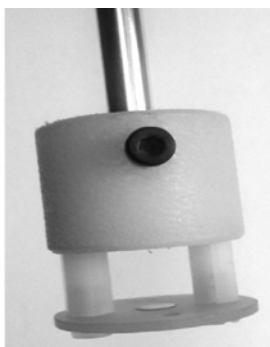


Fig. 1. Applied sensor (FOS)

## RESULTS AND DISCUSSION

Total chlorine was determined in surface river Danube water and water from swimming pool. To examine and confirmed the efficacy and applicability of the applied sensor, the results obtained by FOS were compared with results obtained by the standard analytical laboratory methods.

Calibration curves for the sensor were constructed with four different reference samples for total chlorine. Reference sample with the lowest concentration of total chlorine have bright pink color and with increasing concentrations of total chlorine, the color of the sample becomes more intense. Total chlorine concentrations were calculated and determined on the basis of the parameter S, based on calibration curves obtained with the standard solutions. The V values for those parameters were constant and it is not possible to determine their concentrations on the basis of V values with the applied sensor. In Table 1 and Table 2 are presented relative differences for total chlorine between standard laboratory method (UV-Vis spectrophotometer) and sensor.

Table 1. Relative differences between concentrations obtained by UV-Vis spectrophotometer and by FOS in samples of surface water.

Measurement	UV-Vis [mg/l]	FOS [mg/l]	Relative difference [%]
1	0,484	0,514	<b>6,20</b>
2	0,165	0,171	<b>3,62</b>

Table 2. Relative differences between concentrations obtained by UV-Vis spectrophotometer and by FOS of swimming pool water.

Measurement	UV-Vis [mg/l]	FOS [mg/l]	Relative difference [%]
1	0,49	0,488	<b>0,41</b>
2	0,51	0,512	<b>0,39</b>

Relative differences for observed parameter measured by FOS are lower than 10 %, which confirms the successful usage of optical sensor as new laboratory equipment for monitoring of surface water and water from swimming pool.

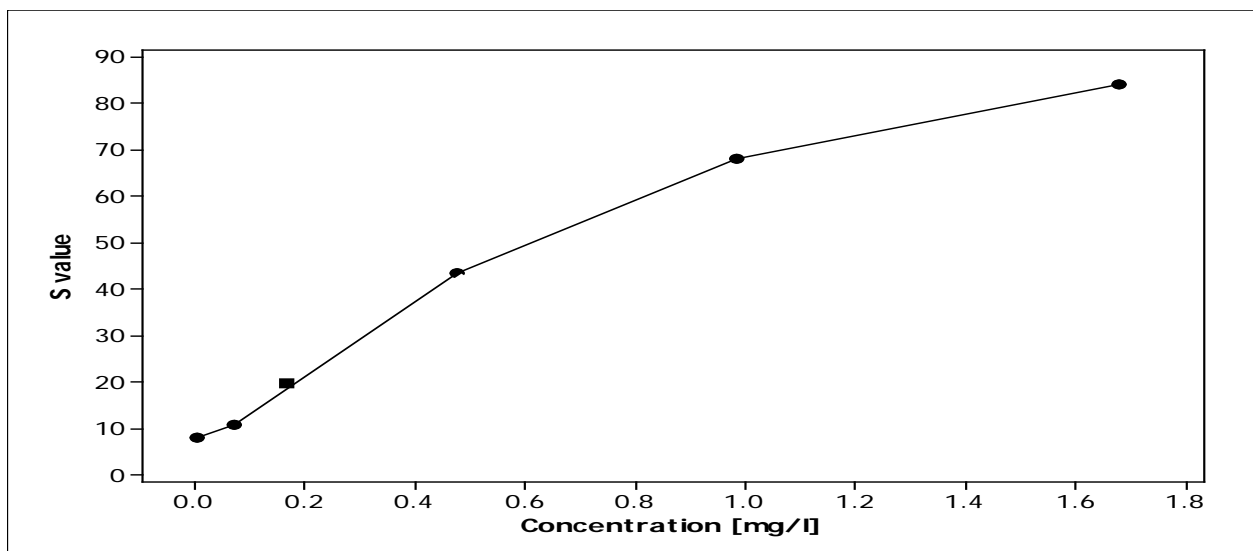


Fig. 3. Concentration for total chlorine detected by FOS for surface water based of S value

H value is almost constant for all measurement parameters. Table 3 presents the wavelength at which FOS measures the parameters of interest and the wavelengths at which UV-Vis spectrophotometer measure defined parameters. The wavelengths were calculated based on the equation (1) for implemented sensor:

$$\lambda \text{ [nm]} = -1.1 * H[0] + 700 \quad (1)$$

where  $\lambda$  is wavelength, and H is Hue value.

Table 3. Comparison of wavelengths at which wavelength UV-Vis and FOS determine concentration of chlorine.

Total chlorine	UV-Vis wavelength [nm]	Calculated corresponding wavelength [nm]	Relative difference [%]
Wavelength for surface water	530	533	0,5
Wavelength for water from swimming pool	530	527	0,56

After the comparison, it could be concluded that the FOS is reliable and applicable for laboratory measuring of examined parameters in the surface water and water from swimming pool. The FOS presents a „low cost“ and rapid optical device and there is a possibility and it is acceptable to replace the expensive standard laboratory equipment.

## CONCLUSION

Developed FOS used in this research is capable to measure five parameters in surface water and two parameters in pool water. FOS represents multiparameter device that is capable of measuring six parameters (orthophosphate, nitrite, sulfate, total chlorine, residual chlorine and  $\text{Cr}^{+6}$ ) in surface water and water from swimming pool. Further research should be focused on improving the characteristics of the device to increase the accuracy of the obtained results. The use of quality components for construction of devices such as better selection of quality LED would enable more

reliable results for measuring of selected parameters. Low price of components for construction of device enables their use in experimental conditions as a “low-cost” device that can replace the standard expensive equipment used in the laboratory. Developing FOS requires an increase in sensitivity of the device, which would allow the measurement of low concentrations of parameters of interest. Further development of the device includes expanding range of examined parameters observed in the selected aquatic bodies. The future plan is to permit application of FOS for measuring of waste water (color water), landfill leachate and samples of groundwater with sub low concentration of contaminants. The ultimate goal of the research is the construction of field device that will be used in real environmental conditions. Field FOS would be used for *in-situ* measurements and obtaining reliable and real-time data on the quality of the examined water bodies.

### ACKNOWLEDGMENT:

The authors acknowledge for the funding provided by the Ministry of Education, Science and Technological Development of Republic of Serbia under project ‘Development of methods, sensors and systems for monitoring quality of water, air and soil’, number III43008.

### LITERATURE

- [1] Udd, E.: An overview of fiber-optic sensors. *Review of Scientific Instruments*, 66, (1995), 4015-4030.
- [2] Kumar, P. S., Vallabhan, C. P. G., Nampoori, V. P. N, Pillai, V. N. S., Radhakrishnan, P.: A fibre optic evanescent wave sensor used for detection of trace nitrites in water. *Journal of Optics: Pure and applied optics*, 4, (2002), 247-250.
- [3] Aljaber, N. A., Mhdi, B. R., Ahmmad, S. K., Hamode, J. F., Azzawi, M. M., Kalad, A. H., Ali, S. M.: Design and Construction Fiber sensor detection system for water nitrite pollution. *Journal of Engineering*, 04, (2014), 37-43.
- [4] Kumar P. S.: Design and development of fiber optic sensors for trace detection of certain environmental pollutants. Doctoral thesis, Cochin University of Science and Technology, International School of Photonics, 2003.
- [5] Dybko, A., Wroblewski, W., Rozniecka, E., Pozniakb, K., Maciejewski, J., Romaniuk, R., Brzozka Z.: Assessment of water quality based on multiparameter fiber optic probe. *Sensors and Actuators B*, 51, (1998), 208-213.
- [6] Klainer, S. M., Thomas, J. R., Francis, J. C.: Fiber-optic chemical sensors offer a realistic solution to environmental monitoring needs. *Sensors and Actuators B*, 11, (1993), 81-86.
- [7] Malcik, N., Oktar, O., Ozser, M. E., Caglar, P., Bushby, L., Vaughan, A., Kuswandi, B., Narayanaswamy, R.: Immobilised reagents for optical heavy metal ions sensing. *Sensors and Actuators B*, 53, (1998), 211-221.
- [8] Steiner, H., Jakusch, M., Kraft, M., Karlowatz, M., Mizaikoff, B., Baumann, T., Niessner, R., Konz, W., Brandenburg, A., Michel, K., Boussard-Pledel, C., Bureau, B., Lucas, J., Reichlin, Y., Katzir, A., Fleischmann, N., Staubmann, K., Allabashi, R., Bayona, J. M.: *In Situ* Sensing of Volatile Organic Compounds in Groundwater: First Field Tests of a Mid-Infrared Fiber-Optic Sensing System. *Society for Applied Spectroscopy*, 57, (2003), 124-130.
- [9] Obrovski, B., Bajić, J., Mihajlović, I., Vojinović Miloradov, M., Batinić, B., Živanov, M.: Colorimetric fiber optic probe for measurement of chemical parameters in surface water. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 228, (2016), 168-173.

## EMISIJE GASOVA STAKLENE BAŠTE IZ AKTIVNOSTI UPRAVLJANJA OTPADOM I POLJOPRIVREDE REPUBLIKE SRPSKE

Naučni rad

\*Saša Papuga<sup>1</sup>, Stana Kopranović<sup>2</sup>, Ines Čizmić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, sasapapuga@gmail.com

<sup>2</sup>Republički zavod za statistiku Republike Srpske,

<sup>3</sup>Republički hidrometeorološki zavod

Usvajanjem Okvirne konvencije Ujedinjenih nacija o klimatskim promjenama (UNFCCC), UN su počele sa radom i djelovanjem u polju klimatskih promjena. Bosna i Hercegovina je 2009. godine usvojila Prvi nacionalni izvještaj i 2011. godine Drugi nacionalni Izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC, u kojima su dati Inventari gasova staklene bašte (GHG) za period 1990 – 2001. godina. U ovom radu se po prvi put daje i analizira Inventar emisija GHG iz aktivnosti upravljanja otpadom i poljoprivrede u Republici Srpskoj za period 2002-2014. godina. Na osnovu datih podataka može se vidjeti da iz aktivnosti odlaganja otpada dolazi do smanjenja emisija GHG u periodu 2011-2013. godina, usljed povećanja kapaciteta za izdvajanja obnovljivih komponenti otpada u navedenom periodu, dok je u 2014. godini evidentiran značajan porast emisija GHG. Poljoprivredne aktivnosti izazivaju blagi porast emisija GHG u analiziranom periodu. Za potrebe proračuna emisije u ovom radu korištena je metodologija Međuvladinog tijela za klimatske promjene (IPCC) propisana u UNFCCC-u.

Ključne riječi: UNFCCC, GHG, otpad, poljoprivreda

## UVOD

Okvirna konvencija Ujedinjenih nacija o klimatskim promjenama (UNFCCC) je usvojena 1992. godine kao odgovor međunarodne zajednice na globalni fenomen klimatskih promjena, uzrokovan povećanom koncentracijom gasova sa efektom staklene bašte (GHG) u atmosferi. Krajnji cilj UNFCCC-a jeste da stabilizuje koncentraciju gasova staklene bašte u atmosferi do nivoa koji bi spriječio opasno antropogeno uplitanje u klimatski sistem (1). Bosna i Hercegovina je pristupila i ratifikovala UNFCCC 2000-te godine, te je 2009 godine usvojen Prvi nacionalni izvještaj (2) i 2011. godine Drugi nacionalni Izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC (3), u kojima su dati Inventari gasova staklene bašte (GHG) za period 1990 - 2001. godina. U ovom radu se po prvi put daje i analizira Inventar emisija GHG iz aktivnosti upravljanja otpadom za period 2002-2014. godina i poljoprivrede za period 2004-2014 u Republici Srpskoj. Upravljanje otpadom i poljoprivreda spadaju u dva od šest sektora za koje se prema UNFCCC vrši proračun emisija prilikom izrade GHG. Radi se o dva sektora, koja su karakteristična po emisijama metana ( $\text{CH}_4$ ) i azotsuboksida ( $\text{N}_2\text{O}$ ). U Bosni i Hercegovini glavni izvori metana su: poljoprivreda (uzgoj stoke), fugitivna emisija iz rudnika uglja i odlaganje otpada (3).

Odgovorno upravljanje čvrstim otpadom, otpadnim vodama i poljoprivrednim aktivnostima od izuzetnog je značaja za očuvanje i zaštitu životne sredine i zdravlja ljudi. Osim na stanje zemljišta i voda, upravljanje otpadom i poljoprivreda imaju uticaj i na klimatske promjene, doprinoseći ukupnoj emisiji GHG. Procjenjuje se da je na globalnom nivo emisija GHG iz aktivnosti upravljanja otpadom iznosila 1300  $\text{MtCO}_2\text{-eq}$  u 2005, odnosno manje od 5% ukupnih emisija (4). Različite aktivnosti iz poljoprivrede učestvuju sa 11,3% u ukupnim globalnim antropogenim emisijama GHG (5) te približno sa 60% u svim emisijama  $\text{N}_2\text{O}$  i sa 50% u svim emisijama  $\text{CH}_4$  (6). Prema podacima zvaničine statistike EU, udio emisije GHG iz aktivnosti upravljanja otpadom iznosio je 3,3% u 2014. god. odnosno 4,2% u 1990.god., dok je udio emisija iz poljoprivrede iznosio 9,9% u 2014. god. odnosno 9,6% u 1990.godini (7).

Deponovanje otpada, koje je u efikasnim sistemima upravljanja otpadom najmanje zastupljena opcija, predstavlja najznačajniji izvor emisija u sektoru otpada. Drugi postupci koji doprinose emisiji gasova su biološki tretman i spaljivanje otpada sa ili bez obnove energije, kao i tretman i emisija otpadnih voda. Emisije koje nastaju prilikom spaljivanja otpada uz obnovu energije, prema primjenjenoj metodologiji proračuna, pridružuju se emisijama iz sektora energetike, te nisu predmet posmatranja kada je u pitanju proračun emisija iz otpada (8,9,10). Najznačajniji GHG koji nastaje iz otpada je  $\text{CH}_4$  (4,11).  $\text{CH}_4$  nastaje prilikom anaerobne razgradnje organske materije na odlagalištima, kao i prilikom anaerobnog tretmana otpadnih voda. Kao rezultat anaerobne razgradnje dolazi prvenstveno do stvaranja ugljendioksida i metana, kao osnovnih sastojaka deponijskog gasa, ali i kiseonika, vodonika, vodonik-sulfida, te brojnih gasova u tragovima. Ovi procesi su veoma spori i mogu da traju i do 25 godina nakon zatvaranja deponije (12). Proces biološke razgradnje otpada odvijaju se unutar bilo kojeg organskog otpada, ne samo u deponijama za neopasan otpad koje primaju komunalni otpad, već i u deponijama za opasan otpad na koje se odlaže biorazgradljivi otpad (13). Generalno, širenje deponijskih gasova se kontroliše sakupljanjem i daljom termičkom destrukcijom ili energetske iskoristavanjem (14). Emisije azotsuboksida ( $\text{N}_2\text{O}$ ), čiji je izvor sadržaj otpadnih voda porijeklom od ljudske potrošnje hrane, pridružuju se emisiji iz tretmana otpadnih voda (10).

Proračun emisija GHG iz sektora poljoprivrede, zajedno sa sektorom šumarstva te drugim aktivnostima korištenja zemljišta, obuhvata emisije i ponore GHG koje se javljaju prilikom aktivnosti upravljanja zemljištem. Aktivnosti upravljanja zemljištem podrazumjevaju one aktivnosti i praksu koja se primjenjuje direktno na zemljištu radi produkcije, ekološke ili socijalne funkcije (10). Proračun emisija iz sektora poljoprivrede predstavlja poseban izazov, naročito u zemljama u razvoju, zbog nedovoljnog broja i kvaliteta podataka sadržanih u nacionalnim statistikama (15).

Procjena emisija iz sektora poljoprivrede, zajedno sa sektorom šumarstva te drugim aktivnostima

korištenja zemljišta uključuje (15):

- Emisije i ponore CO<sub>2</sub> koji nastaju kao posljedice promjene sadržaja ugljenika u biomasi, mrtvom organskom materijalu, organskom materijalu iz zemljišta i produktima sječe šuma;
- CO<sub>2</sub> emisije iz kultivisanog zemljišta;
- ne-CO<sub>2</sub> emisije iz požara sa površina na kojima se provode aktivnosti upravljanja zemljištem;
- CH<sub>4</sub> emisije iz uzgajanja riže;
- N<sub>2</sub>O emisije sa površina na kojima se provode aktivnosti upravljanja zemljištem;
- CO<sub>2</sub> emisije povezane sa primjenom kreča i uree na zemljištu;
- CH<sub>4</sub> emisije iz crijevnne fermentacije stočnih grla;
- CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O emisije iz sistema upravljanja đubrivom (životinjskim ekskrementima).

## MATERIJAL I METODE RADA

Proračun emisija GHG iz aktivnosti upravljanja otpadom (sector otpad) i poljoprivrede (sector poljoprivreda) vršen je prema Revidiranim smjernicama međuvladinog tijela o klimatskim promjenama za izradu inventara gasova sa efektom staklene bašte 1996 (Revised 1996 Guidelines of Intergovernmental Panel on Climate Changes for National Greenhouse Gas Inventories, IPCC) (8). Tom prilikom korišćeni su podaci Republičkog zavoda za statistiku, a za nedostajuće podatke vršene su procjene na osnovu raspoloživih statističkih podataka i drugih izvora (16-21).

### Metodologija proračuna GHG u sektoru upravljanje otpadom

Sektor otpada, inače, karakteriše nedostatak potrebnih i nepouzdanost raspoloživih podataka, što uslovljava primjenu najjednostavnije, default metode proračuna (Tier 1), koja se zasniva na bilansu mase. Za razliku od naprednije i preciznije metode razgradnje prvogreda (First Order Decay method, FOD), koja uzima u obzir odloženi efekat emisija kao posledicu postepene razgradnje organske materije tokom vremena, default metoda pretpostavlja emisiju gasova u godini u kojoj je otpad odložen. Ovakav pristup može se smatrati prihvatljivim pod uslovom da tokom godina za koje se vrši proračun nije bilo značajnijih promjena u količini, sastavu i načinu upravljanja otpadom (10)

S obzirom na postojeći sistem upravljanja otpadom u Republici Srpskoj, kao i raspoloživost podataka, proračun emisija ograničen je na sljedeće podsektore u sektoru otpada:

- odlaganje čvrstog otpada na odlagališta i
- ispuštanje komunalnih i industrijskih otpadnih voda.

Kada je u pitanju vrsta emitovanog gasa, proračun obuhvata emisiju CH<sub>4</sub> i (N<sub>2</sub>O, koji su karakteristični za gore navedene podsektore. Uopšteno, proračun se zasniva na množenju podataka o obimu ljudskih aktivnosti koje su izvor emisija (activity data, AD) i odgovarajućih koeficijenata, odnosno emisionih faktora (EF) (8,9,10).

Emisioni faktor za emisije sa odlagališta otpada računa se prema sljedećem izrazu:

$$L_0 = [MCF \cdot DOC \cdot DOC_f \cdot F \cdot 16/12(GgCH_4/Ggwaste)] \quad (1)$$

gdje je:

*L<sub>0</sub>* - potencijal nastanka metana

*MCF* - korekcionni faktor za metan

*DOC* - udio razgrađivog organskog ugljenika

*DOC<sub>f</sub>* - udio razgrađenog i oslobođenog organskog ugljenika

$F$  - zapreminski udio metana ( $\text{CH}_4$ ) u deponijskom gasu

$16/12$  - faktor konverzije ugljenika (C) u metan ( $\text{CH}_4$ )

Emisija metana sa odlagališta otpada računa se prema sljedećem izrazu:

$$GgCH_4 \text{ emissions } (Gg/yr) = [(MSW_T \cdot MSW_F \cdot L_0) - R](1 - OX) \quad (2)$$

gdje je :

$CH_4$  emissions (Gg/yr) - emisija metana (Gg/godina)

$MSW_T$  - ukupno generisani čvrsti komunalni otpad (Gg/godina)

$MSW_F$  - udio ukupno proizvedenog otpada odloženog na odlagališta

$L_0$  - potencijal nastanka metana

$R$  - obnovljeni metan (Gg/godina)

$OX$  - faktor oksidacije

Emisioni faktor za otpadne vode računa se prema sljedećem izrazu:

$$EF_i = B_{oi} \cdot \sum (WS_{ix} \cdot MCF_x) \quad (3)$$

gdje je:

$EF_i$  - emisioni faktor za vrstu otpadne vode  $i$  (industrijska, komunalna) ( $\text{kg CH}_4/\text{kg COD (BOD)}$ )

$B_{oi}$  - maksimalni kapacitet proizvodnje metana za vrstu otpadne vode  $i$  ( $\text{kg CH}_4/\text{kg COD (BOD)}$ )

$WS_{ix}$  – udio otpadne vode  $i$  tretiran postupkom  $x$  (ispuštene na način  $x$ )

$MCF_x$  - faktor konverzije u metan za postupak tretiranja  $x$  (način ispuštanja otpadnih voda,  $x$ )

Prilikom proračuna emisije  $\text{N}_2\text{O}$ , čiji je izvor sadržaj otpadnih voda porijeklom od ljudske potrošnje hrane, korišćen je default emisioni faktor koji je preuzet iz Smjernica IPPC 1996.

U podsektoru otpadnih voda identifikovana je manjkavost IPCC 1996 metodologije koja se ogleda u zanemarivanju neformalnih tipova tretmana i posmatranju isključivo urbane populacije prilikom proračuna emisija. Ovakvim pristupom zanemaruje se dio emisija koje potiču, na primjer, iz septičkih jama, a koje zavisno od načina održavanja mogu biti značajan izvor metana. U ovom radu navedeni metodološki nedostatak prevaziđen je proširivanjem proračuna na cjelokupnu populaciju i procjenom udjela svih zastupljenih načina odvodnje otpadnih voda poštujući smjernice dobre prakse (9) i preporuke Smjernica IPCC (10)

### Metodologija proračuna GHG u sektoru poljoprivrede

Emisije metana su računate kao emisije tokom crijevne fermentacije stoke i načina skladištenja đubriva. Najvažniji izvor  $\text{N}_2\text{O}$  jeste poljoprivreda. Među navedenim, najveća emisija dolazi direktno iz poljoprivrednog tla, obrađivanjem tla i uzgajanjem usjeva. To uključuje primjenu mineralnih đubriva, azot iz štalskog đubriva, uzgajanje mahunarki i soje (fiksacija azota), azot iz ostataka poljoprivrednih usjeva i obradu tresetišta (9).

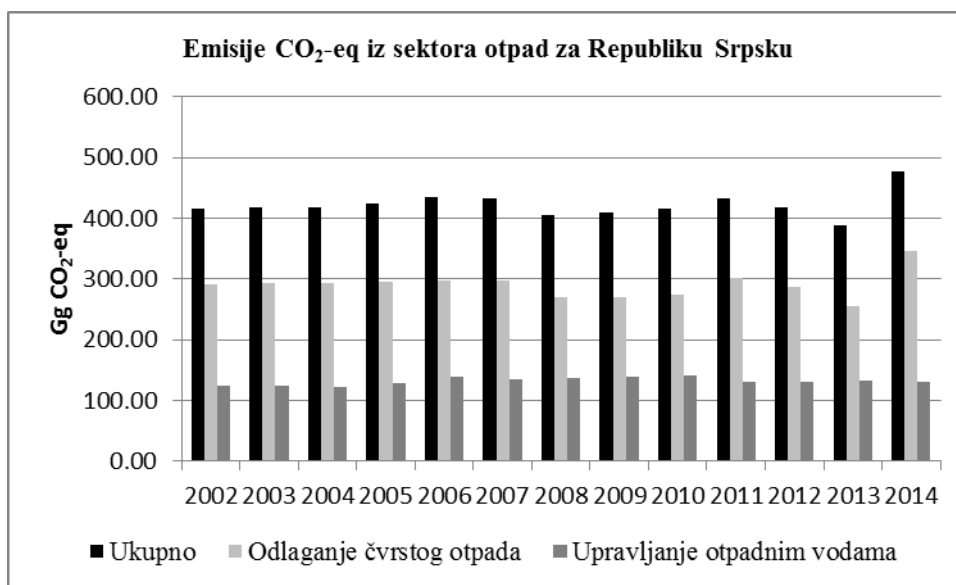
Proračun emisija iz sektora poljoprivrede je analogan prethodno opisanom proračunu emisija iz sektora upravljanje otpadom tj. zasniva se na množenju podataka o obimu ljudskih aktivnosti koje su izvor emisija (activity data, AD) i odgovarajućih koeficijenata, odnosno emisionih faktora (EF) (8,9,10). Za pojedine proračune korišten je, kao ulazni podatak, broj grla stoke na području Republike Srpske, objavljen u Statističkim godišnjacima. Ovaj ulazni podatak se dalje množi sa odgovarajućim emisionim faktorima, predloženim u Uputstvu za proračune emisija (8), a sve u zavisnosti od geografske pripadnosti i klimatskih uslove jedne države. Dalje se, proračun raščlanjuje na više manjih kategorija, i množenjem sa njihovim odgovarajućim emisionim faktorima, navedenim u prethodno pomenutom Uputstvu, dobijamo emisije metana iz crijevne

fermentacije i upotrebe stajskog đubriva, zatim direktne i indirektna emisije azotnog suboksida kako iz stajskog đubriva, tako i iz podataka o uzgaju mahunarki i soje, iz ostataka poljoprivrednih usjeva, iz vještačkog đubriva i ostalo.

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Sektor otpad

Na slici 1. predstavljeni su rezultati proračuna emisija iz sektora otpad u Republici Srpskoj za period 2002-2014. godina. Emisije su prikazane kao ekvivalentna emisija ugljendioksida (CO<sub>2</sub>-eq), ukupno za sektor otpada i prema podsektorima.



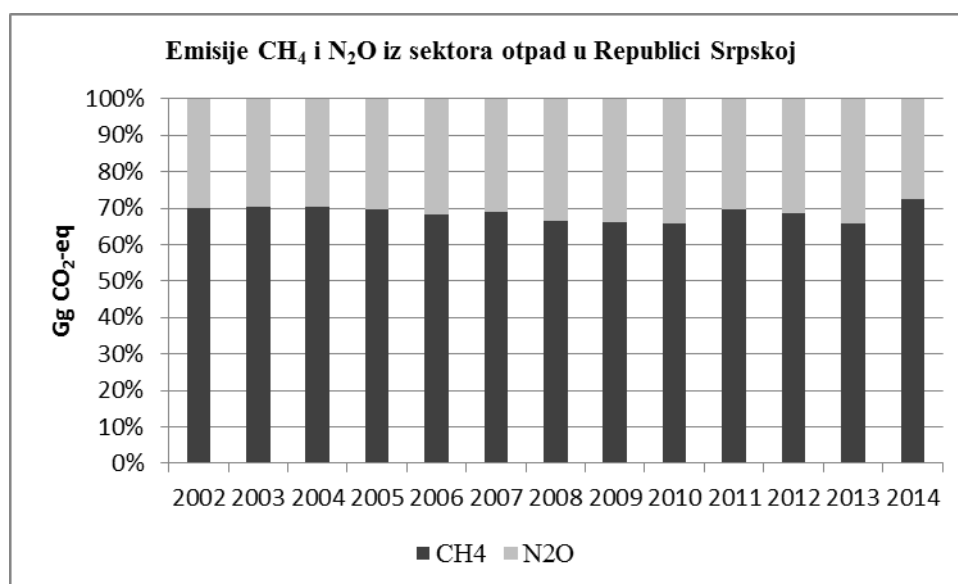
Slika 1. Emisije CO<sub>2</sub>-eq iz sektora otpad za Republiku Srpsku, 2002-2014. godina.

Posmatrano po pojedinačnim podsektorima, odlagališta čvrstog otpada u Republici Srpskoj mogu se označiti kao ključni izvor emisija u sektoru otpada. Emisije sa odlagališta za period prije 2005. godine rezultat su procjene trend ekstrapolacijom usljed nedostatka zvaničnih statističkih podataka, te se mogu smatrati manje interesantnim pri analizi ukupnog trenda.

U ukupnim emisijama iz otpada u Republici Srpskoj dominira emisija metana sa učešćem većim od 90% (slika 2.).

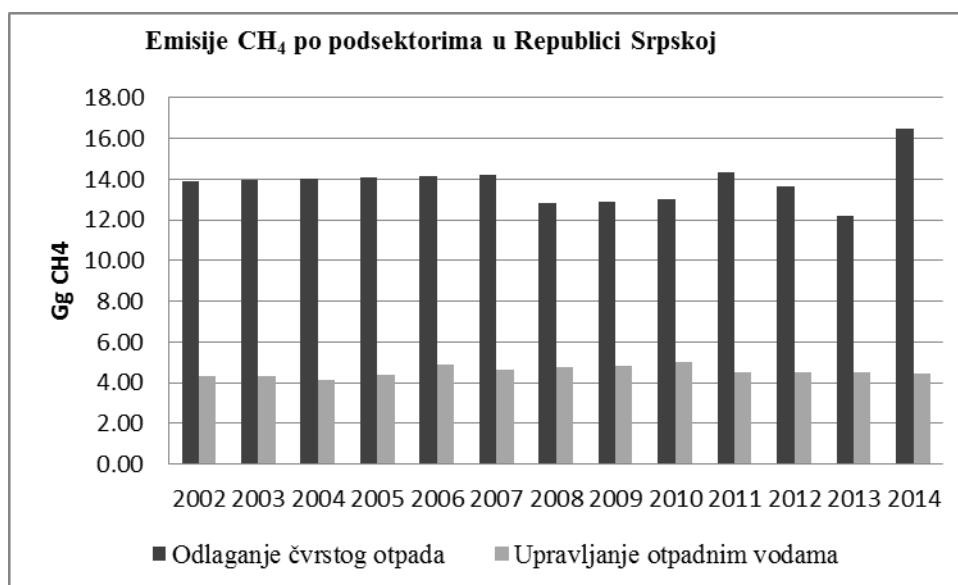
Važno je napomenuti da se prilikom proračuna emisija prema IPCC 1996 metodologiji ne uzima u obzir količina otpada odloženog na divlja odlagališta, budući da se u takvim uslovima, uglavnom, ne može očekivati anaerobna razgradnja organske materije, što je preduslov nastanka emisije metana.





Slika 2. Emisije pojedinačnih gasova iz sektora otpad u Republici Srpskoj, 2002-2014.

Ukupne emisije, a time i emisije metana, pokazuju određena kolebanja tokom perioda 2008-2013. godina, koja u najvećoj mjeri odražavaju funkcionisanje sistema prikupljanja i odlaganja otpada u Republici Srpskoj. Ipak, smanjenju emisija u periodu 2011-2013. godina, doprinosi blago uzlazni trend izdvajanja obnovljivih komponenti, kao što su papir i karton, iz ukupno prikupljenog i odloženog otpada. Trend smanjenja emisija sa odlagališta otpada može uputiti i na povećano odlaganje otpada na divlje deponije, koje zbog pretpostavljenog odsustva anaerobnih uslova ne ulaze u proračun ukupnih emisija iz otpada.



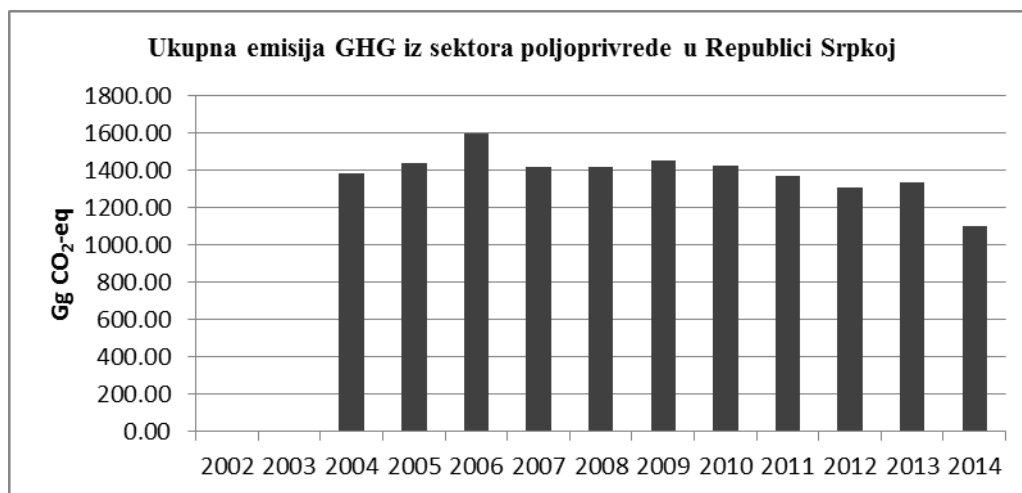
Slika 3. Emisije metana iz sektora otpad, po podsektorima, Republika Srpska, 2002-2013. godina.

Sa slika 1,2 i,3 uočljivo je da u 2014. godini dolazi do značajnog povećanja emisija GHG iz aktivnosti upravljanja otpadom. Ukupne emisije GHG iz otpada u 2014.godini je iznosila 477,72Gg CO<sub>2</sub>-eq , što u odnosu na emisiju od 388,36 Gg CO<sub>2</sub>-eq u 2013. godini predstavlja povećanje od 23%. Ovakvo visoko povećanje, uzimajući u obzir prethodni trend smanjenja emisija uljed izdvajanja obnovljivih komponenti iz čvrstog otpada, može se objasniti jedino povećanjem obima

sakupljanja otpada, odnosno količine sakupljenog otpada. Naime, u 2014. godini je zbog poplava u Republici Srpskoj i naknadnog saniranja ugroženih područja, došlo do izrazitog povećanja količine otpada zbrinutog trajnim odlaganjem na odlagališta.

### Sektor poljoprivrede

Rezultati proračuna ukupne emisije GHG iz sektora poljoprivrede, izražene kao CO<sub>2</sub>-eq, date se na slici 4. Za 2002 i 2003. godinu ne postoje odgovarajući podaci tako da proračun za date godine nije urađen.

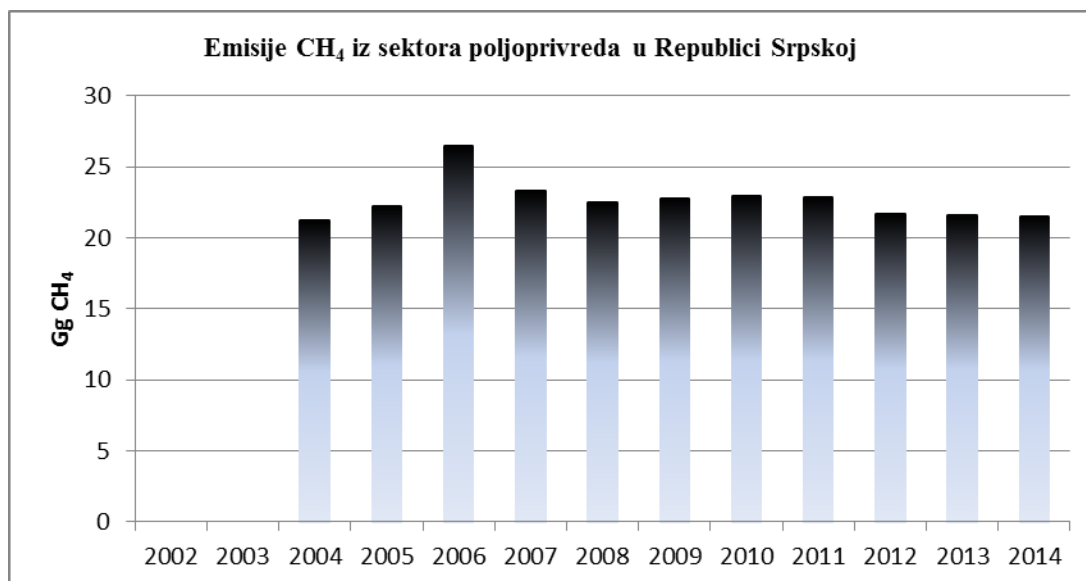


Slika 4. Emisije CO<sub>2</sub>-eq iz sektora poljoprivrede za Republiku Srpsku, 2004-2014. godina.

Emisije CH<sub>4</sub> iz sektora poljoprivrede date su na slici 5. CH<sub>4</sub> se formira kao direktan proizvod metabolizma kod životinja biljojeda (unutrašnja fermentacija) i kao posljedica organskog raspada životinjskog otpada (upravljanje đubrivima). Prema IPCC metodologiji proračunata je emisija CH<sub>4</sub> za svaki tip životinja (muzne krave, ostale krave i bikovi, ovce, koni, svinje i pilići), te rezultati predstavljeni na slici 5 predstavljaju ukupnu emisiju. Na slici 6 predstavljeni su rezultati proračuna emisija N<sub>2</sub>O. U poređenju sa emisijama iz drugih sektora, iz još neobjavljenih podataka, može se vidjeti da je poljoprivreda najvažniji izvor N<sub>2</sub>O u Republici Srpskoj. Mnoge poljoprivredne aktivnosti dodaju azot u zemljište, te se na taj način povećava raspoloživi azot za nitrifikaciju i denitrifikaciju, što ima uticaja na količinu emisija N<sub>2</sub>O. Korištena metodologija razlikuje tri izvora emisije N<sub>2</sub>O:

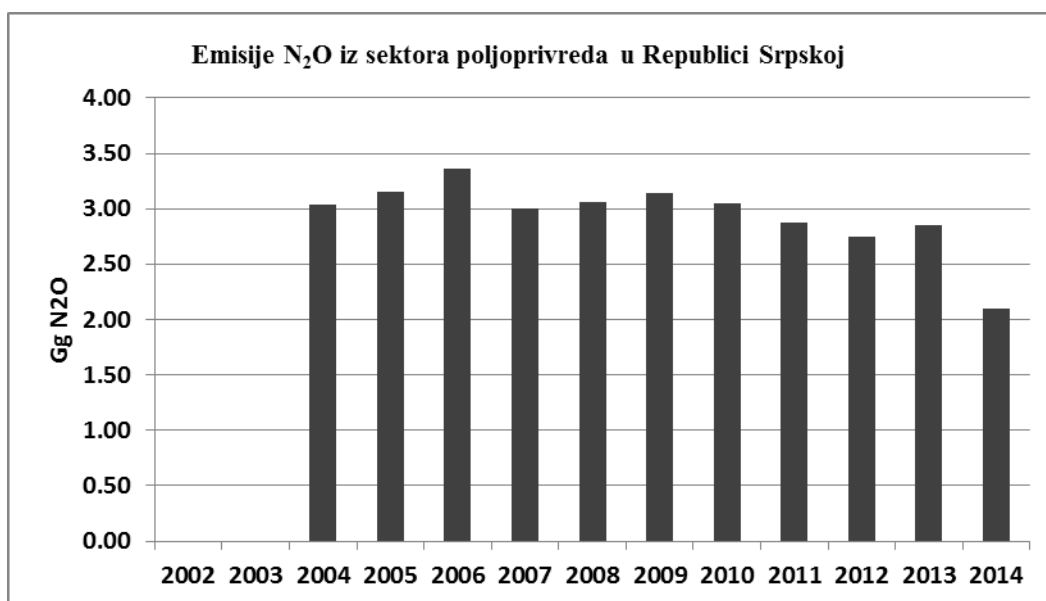
- direktna emisija iz poljoprivrednih zemljišta,
- emisija uslijed djelovanja životinja i
- indirektno uzrokovana emisija uslijed poljoprivrednih aktivnosti.

Među navedenima, najveća emisija dolazi direktno iz poljoprivrednog zemljišta, obrađivanjem zemljišta i uzgajanjem usjeva. To uključuje primjenu mineralnih đubriva, azot iz stajskog đubriva, uzgajanje mahunarki i soje (fiksacija azota), azota iz ostataka poljoprivrednih usjeva.



Slika 5. Emisije CH<sub>4</sub> iz sektora poljoprivreda, Republika Srpska, 2004-2014. godina.

Emisije azotsuboksida N<sub>2</sub>O su veoma značajne zbog visokog stakleničkog potencijala. Naime, poređenjem podataka sa slike 5 i 6 vidi se da su apsolutne vrijednosti emisije (Gg emitovanog gasa) CH<sub>4</sub> nešto više od emisija N<sub>2</sub>O. Međutim staklenički potencijal (GWP-Global Warming Potential) N<sub>2</sub>O iznosi 298, dok je za CH<sub>4</sub> GWP 25, prema podacima IPPC iz 2007. godine.



Slika 6 Emisije N<sub>2</sub>O iz sektora poljoprivreda, Republika Srpska, 2004-2014. godina.

Iz prethodnih slika 5 i 6 uočljivo je da su emisije, kako CH<sub>4</sub> tako i N<sub>2</sub>O, najviše u 2006 godini. Anlizom statističkih podataka došlo se do zaključka je u 2006. godini bio prisutan najveći obim stočarske proizvodnje i proizvodnje usjeva. U ostalim analiziranim godinama je primjetan neznatan pad emisije GHG, kao posljedica manje stočarske i ratarske proizvodnje u posmatranim godinama.

## ZAKLJUČCI

U ovom radu je prvi put predstavljen i analiziran Inventar GHG za period 2002-2014. godina iz sektora otpada i sektora poljoprivrede za period 2004-2014 u Republici Srpskoj. Na osnovu analize podataka, dobijenih proračunima GHG prema IPCC metodologiji, mogu se izvući sljedeći zaključci:

- Odlagališta čvrstog otpada u Republici Srpskoj mogu se označiti kao ključni izvor emisija u sektoru otpada;
- U ukupnim emisijama iz otpada u Republici Srpskoj dominira emisija CH<sub>4</sub> sa učešćem većim od 90%
- Emisije CH<sub>4</sub>, pokazuju određena kolebanja tokom perioda 2008-2013. godina, koja u najvećoj mjeri odražavaju funkcionisanje sistema prikupljanja i odlaganja otpada u Republici Srpskoj;
- Ukupne emisije GHG iz otpada u 2014. godini je iznosila 477,72Gg CO<sub>2</sub>-eq, što u odnosu na emisiju od 388,36 Gg CO<sub>2</sub>-eq u 2013. godini predstavlja povećanje od 23%. Ovako visoko povećanja emisija GHG u 2014. godini objašnjava se povećanjem količine zbrinutog otpada trajnim odlaganjem, zbog povećanja prikupljenog otpada prilikom sanacije polavljanih područja u Republici Srpskoj;
- Najveća emisija GHG iz sektora poljoprivrede u Republici Srpskoj dolazi direktno iz poljoprivrednog zemljišta, obrađivanjem zemljišta i uzgajanjem usjeva. To uključuje primjenu mineralnih đubriva, azot iz stajskog đubriva, uzgajanje mahunarki i soje, azota iz ostataka poljoprivrednih usjeva.
- Emisije CH<sub>4</sub> i N<sub>2</sub>O, iz sektora poljoprivrede najviše su u 2006 godini. Analizom statističkih podataka došlo se do zaključka je u 2006. godini bio prisutan najveći obim stočarske proizvodnje i proizvodnje usjeva.

## LITERATURA

1. UNFCCC- The United Nations Framework Convention on Climate Change (Online). Dostupno na: [http://unfccc.int/essential\\_background/convention/items/6036.php](http://unfccc.int/essential_background/convention/items/6036.php)
2. INC – Prvi nacionalni izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC, UNDP, Banja Luka (2009) pp. 42-55.
3. SNC – Drugi nacionalni izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC, UNDP, Banja Luka (2013) pp. 45-60.
4. Bogner, J., M. Abdelrafie Ahmed, C. Diaz, A. Faaij, Q. Gao, S. Hashimoto, K. Mareckova, R. Pipatti, T. Zhang: Waste Management, in Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [B. Metz, O.R. Davidson, P.R. Bosch, R. Dave, L.A. Meyer (eds)], Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA (2007) pp.585-618.
5. GHG Protocol: GHG Protocol Agricultural Guidance, Interpreting the Corporate Accounting and Reporting Standard for the agricultural sector (Online). Dostupno na: [www.ghgprotocol.org/standards](http://www.ghgprotocol.org/standards) (25.07.2016.)
6. Smith, P., D. Martino, and Z. Cai: Agriculture, in Climate Change 2007: Mitigation. Contribution of Working Group III to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. B. Metz et al., eds., Cambridge University Press, Cambridge, (2007) pp. 497-540.
7. EUROSTAT Statistics Explained, Greenhouse gas emission statistics (Online). Dostupno na:

[http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Greenhouse\\_gas\\_emissions\\_analysis\\_by\\_source\\_sector\\_EU-28\\_1990\\_and\\_2014\\_\(percentage\\_of\\_total\)\\_new.png](http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/File:Greenhouse_gas_emissions_analysis_by_source_sector_EU-28_1990_and_2014_(percentage_of_total)_new.png) (25.07.2016.)

8. IPCC-The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Mexico City, Mexico, (1996).
9. IPCC-The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Good Practice Guidance and Uncertainty Management in National Greenhouse Gas Inventories, Hayama, Japan, (2000).
10. 2006 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, Volume 5 Waste, Prepared by the National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). Published: IGES, Japan (2006)
11. UNEP, Climate Change and Waste, GHG emissions and waste management (Online). Dostupno na: <http://www.grid.unep.ch/waste/download/waste4243.PDF> (25.07.2016.)
12. Weiner R.E., Matthews R.A.: Environmental Engineering, 4th Edition, Butterworth-Heineman, Amsterdam, (2016), pp.263-272.
13. Williams P.T.: Waste Treatment and Disposal, John Wiley & Sons, West Sussex, England, p.p.171-243.
14. Vukić Lj. i Papuga S: Inženjerstvo zaštite okoline, Univerzitet u Banjoj Luci, Banja Luka (2015) p.358.
15. Tubiello F. N., R. D. Córdor-Golec, M. Salvatore, A. Piersante, S. Federici, A. Ferrara, S. Rossi, A. Flammini, P. Cardenas, R. Biancalani, H. Jacobs, P. Prasula, and P. Prosperi, Estimating Greenhouse Gas Emissions, in Agriculture: A Manual to Address Data Requirements for Developing Countries, FAO-Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome, (2015).
16. FAO- Food and Agriculture Organization of the United Nations, FAO/INFOODS Databases, Density Database Version 2.0. (Online). Dostupno na: <http://www.fao.org/docrep/017/ap815e/ap815e.pdf> (25.07.2016).
17. National Inventory Summary Report to UNFCCC, Preparation of the GHG Inventory for the Third National Communication to the UNFCCC, Final version 5/15/2013, Macedonia, (2013).
- 18 Urbanistički zavod Republike Srpske, Prostorni plan Republike Srpske do 2015. godine, Banja Luka, (2008).
- 19 Strategija integralnog upravljanja vodom Republike Srpske do 2024. godine, Nacrt
- 20 FAOSTAT - Food and Agriculture Organization of the United Nations Statistic Division. (Online). Dostupno na: [http://faostat3.fao.org/browse/FB/\\*/E](http://faostat3.fao.org/browse/FB/*/E) (25.07.2016.)
- 21 IPCC-The Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC Good Practice Guidance for Land Use, Land-Use Change and Forestry, Hayama, Japan, (2003).

## **GREENHOUSE GAS EMISSIONS FROM WASTE MANAGEMENT ACTIVITIES AND AGRICULTURE OF REPUBLIC OF SRPSKA**

\*Saša Papuga<sup>1</sup>, Stana Kopranović<sup>2</sup>, Ines Čizmić<sup>3</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, [sasapapuga@gmail.com](mailto:sasapapuga@gmail.com)

<sup>2</sup>Republic Institute for Statistics of the Republic of Srpska, [stana.kopranovic@rzs.rs.b](mailto:stana.kopranovic@rzs.rs.b)

<sup>3</sup>Republic Hydrometeorological Institute, Banja Luka, [ines.c@rhmrzrs.com](mailto:ines.c@rhmrzrs.com)

By adopting the United Nations Framework Convention on Climate Change (UNFCCC), the UN began its work and activities in the field of climate change. Initial National Communication of Bosnia and Herzegovina under the UNFCCC was adopted in 2009, and the Second National Communication of Bosnia and Herzegovina under the UNFCCC was adopted in 2011. These reports involve GHG inventories for the period 1990 - 2001. In this paper, for the first time, inventory and analyzes of the GHG emissions from waste management activities and agriculture in the Republic of Srpska for the period 2002-2014 are presented. Based on these data, one can see reduction of GHG emissions from the activities of waste disposal in the period 2011-2013., due to increasing capacity of separation of renewable waste components. In year 2014 the significant increase in GHG emissions was observed. Agricultural activities cause a slight increase in GHG emissions in the analyzed period. Calculations are based on methodology of the Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) prescribed in the UNFCCC.

Key words: UNFCCC, GHG, waste, agriculture.

## EVIDENCING THE CHANGE OF CRITICAL PARAMETERS OF DIESEL WITH BIODIESEL INCREASE

Professional paper

Armela Mazrreku

<sup>\*1</sup>Department of Industrial Chemistry, Faculty of Natural Sciences, University of Tirana, Blvd. Zogu 1, Tirana, Albania <sup>1\*</sup>e-mail: armelamazreku@hotmail.com

The call for the use of biofuels which is being made by most governments following international energy policies is presently finding some resistance from car and components manufacturing companies, private users and local administrations. This opposition makes it more difficult to reach the targets of increased shares of use of biofuels in internal combustion engines. One of the reasons for this resistance is a certain lack of knowledge about the effect of biofuels on engine emissions. This paper presents environmental and economic benefits from the use of biodiesel, and the impact on the improvement of qualitative indicators of the amount of biodiesel added to fossil diesel. The purpose is to maintain constant engine performance, due to changes beginning with the influence of the quantity of fuel to power motor, fuel consumption and thermal efficiency. It what is most important and should be emphasized is the comparisons between environment biodiesel emissions and fossil diesel, and in particular in: nitric oxides and particulate matter, the latter not only in mass and composition but also in size distributions

Key words: biodiesel, diesel, emissions, environment

### INTRODUCTION

Energy sources are classified as renewable and nonrenewable. Energy obtained by hydro, solar, wind, biomass and wastes are renewable energy sources, while fossil fuels are non-renewable energy sources [1].

The issues of energy availability and its security have caused serious concerns around the world, and prompted researchers to look for better alternatives to reduce the dependency on petroleum products. Fossil fuels have a negative effect on environment, by emitting CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and smoke emissions when used as fuel in combustion devices. NO<sub>x</sub> and CO<sub>2</sub> cause greenhouse effect and SO<sub>x</sub> cause acid rains [2].

Bio fuels produced from lignocellulosic materials and vegetable oils provide a feasible solution to the twin crises of fossil fuel depletion and environmental degradation. Biodiesel is considered as a promising alternative fuel for diesel engines. It is an oxygenated fuel made from vegetable oils and animal fats by the conversion of the triglycerides to esters (primarily methyl esters) via various esterification processes [3].

The fuel characteristics of biodiesel are similar to that of fossil diesel fuel and it permits the biodiesel to use as an alternative fuel for diesel engines without any major modification. Its additional advantages include outstanding lubricity, excellent biodegradability, superior combustion efficiency and low toxicity, among other fuels [4].

Many studies show that unburned hydrocarbons (HC), carbon monoxide (CO) and sulfur levels are significantly less in the exhaust gas, while using biodiesel as fuel. However, a noticeable increase in the oxides of the nitrogen (NO<sub>x</sub>) levels is reported with biodiesel [5]-[8].

Although biodiesel is considered as a potential alternative fuel, it has some demerits like poor cold flow properties and lower oxidation stability than petroleum fuels [9], [10]. Saturated compounds

are responsible for the unfavorable cold flow properties observed in biodiesel, and the unsaturated esters are mainly responsible for the reduced oxidation stability [10]. Treatment with oxidation inhibitors containing hindered phenols is the most common approach to increase the oxidative stability of biodiesel.

A growing concern over the environmental effects of diesel and diminishing natural resources has led to the development of biodiesel. Biodiesel has promising potential as eventually replacing most of the diesel used in automobiles. Currently, a significant amount of air pollution is contributed by pollutants from car exhaust and fuel emissions. This then leads to the question of how does exhaust and emissions from biodiesel differ from diesel. Would using biodiesel improve fuel emissions or will this new fuel have no substantial affect on the environment? Petroleum diesel has many combustion products such as: carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen oxides, sulphur dioxide, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles of soot, dust, smoke, and aerosols (particulate matter). Carbon dioxide contributes to global warming by acting as a “greenhouse gas” and keeps heat from escaping into the atmosphere. Nitrogen oxides lead to formation of ozone along with hydrocarbons and accounts for the ground level smog present in major cities. Hydrocarbons are also suspected of being carcinogenic and particulate matter can lead to complications in health and the respiratory system [11]. Long term diesel emission is harming the environment, so if biodiesel does produce a significantly lower amount of air pollution then the incentive for everyday use is even stronger. The definition of biodiesel is the mono alkyl esters of the fatty acids derived from vegetable oils. Alcohol and a catalyst are mixed with vegetable oil producing glycerin and methyl esters, the biodiesel component, through transesterification [12]. This process is necessary in order to lower the viscosity of the oil and increase fuel efficiency. It is also important to remember that there are multiple types of biodiesel based on the type of oil used. Palm seed, soybean, and peanut oil are all commonly used for biodiesel [13].

Different types of oil may lead to slightly different emission results. Based on current research the most popular and most successful way of collecting and analyzing car exhaust and emissions is by using a dilution tunnel for the initial collection [13]. A dilution tunnel is a large tube or tunnel that provides space where the gases from car exhaust can mix and become diluted enough for later analysis. In order to determine the differences between petroleum and biodiesel emission, car exhaust will be collected and analyzed with a dilution tunnel. Car exhaust is a logical source for fuel emissions because the exhaust is a mixture of gases, vapors, and solids providing a source for multiple emission products [11].

## **Biodiesel as a Fuel and as a Blending Component**

### **As a Fuel**

Biodiesel (B100) is defined as “a fuel comprised of monoalkyl esters of long-chain fatty acids derived from vegetable oils or animal fats.” In addition, it must meet all of the parameters as defined within the ASTM specification D6751, “Standard Specification for Biodiesel Fuel Blend Stock (B100) for Middle Distillate Fuels.” Biodiesel has been registered with the U.S. EPA as a fuel and a fuel additive under Section 211(b) of the Clean Air Act. Biodiesel is a fuel designed as a blendstock for use in blending with petroleum diesel fuel. It is not intended for use with gasoline. Biodiesel has been proven to reduce the emissions of hydrocarbons, carbon monoxide and particulates when used alone or with blends that include petroleum diesel. Biodiesel has excellent lubricity properties and is typically low in sulfur content, thus meeting the needs of the EPA and new generation fuels.



## As a Fuel Additive

Nearly every Original Equipment Manufacturer (OEM) approves the use of up to 5% biodiesel (B5) when blended with diesel fuel that meets its appropriate specifications as found within ASTM D975. In most cases, the industry believes that blends up to 20% (B20) will cause no detriment to performance. With more than 50 million miles logged, B20 has proven to be a practical fuel that can be used in any diesel engine with few precautions or changes. However, most U.S. auto, engine and fuel injection equipment companies strongly discourage the use of blends over 20%, mainly due to the possible impacts of higher blends on equipment and fuel systems that have not been thoroughly tested. There are additional concerns regarding the influence of the increased biodiesel content greater than 20% on cold flow properties, material compatibility, maintenance intervals, fuel stability, biological growth, energy content, emissions and overall handling.

The finished B100 must be tested to comply with the ASTM D6751 requirements. These specifications are not dependent upon the oil or fat used to produce the biodiesel, or the specific process employed. However, it is critical to understand that the results, and some performance criteria, may vary based upon the feedstock used. The conformance of the product to the ASTM specifications is a requirement for any and all tax incentives and credits. Due to the handling of hazardous materials and large quantities of flammable chemicals during the reaction, the production of biodiesel should only be undertaken by trained professionals. Federal, state and local laws may exist that require special permits for the production and handling of fatty acid methyl esters and the components used to manufacture such.

### STANDARD SPECIFICATION FOR BIODIESEL FUEL BLEND STOCK (B100) FOR MIDDLE DISTILLATE FUELS

	Test Method	Limits	Units
<b>Water and Sediment</b>	ASTM D2709	0.05 max	% volume
<b>Kinematic Viscosity @ 40o C</b>	ASTM D445	1.9 - 6.0	mm <sup>2</sup> /s
<b>Sulfated Ash</b>	ASTM D874	0.02 max	% mass
<b>Sulfur</b>			
S 15 Grade	ASTM D5453	0.0015 max	% mass
S 500 Grade	ASTM D5453	0.05 max	% mass
<b>Copper Strip Corrosion</b>	ASTM D130	No 3 max	
<b>Alcohol Content (One of the following must be met)</b>			
Methanol Content	EN 14110	0.20 max	% volume
Flash Point, Closed Cup	D93	130 min	o C
<b>Cetane Number</b>	ASTM D613	47 min.	
<b>Cloud Point</b>	ASTM D2500	Report to Customer	o C
<b>Carbon Residue</b>	ASTM D4530	0.05 max	% mass
<b>Acid Number</b>	ASTM D664	0.50 max	mg KOH/g
<b>Free Glycerin</b>	ASTM D6584	0.02	% mass
<b>Total Glycerin</b>	ASTM D6584	0.24	% mass
<b>Phosphorus</b>	ASTM D4951	10 max	ppm
<b>Vacuum Distillation End Point</b>	ASTM D1160	360 o C max	o C
<b>Oxidative Stability</b>	EN 14112	3 min	hours
<b>Cold Soak Filtration</b>	Annex to D6751	360 max	seconds
<b>Calcium &amp; Magnesium (combined)</b>	EN 14538	5 max	ppm
<b>Sodium &amp; Potassium (combined)</b>	EN14538	5 max	ppm

Each of the parameters listed within the specifications is designed, and limits set accordingly, to ensure that the product is fit for purpose. Each result must conform to the specifications to help ensure that biodiesel may be used as a fuel without causing harm. If any parameters are found to not meet these specifications, that fuel is technically not biodiesel and is in jeopardy of losing any applicable tax credits.

## Relationship of Properties to Performance

### Cloud Point

While the Cloud Point must be reported, there are no minimum or maximum requirements. It is vital to understand the importance of this value in relation to the performance and handling of B100 at low ambient temperatures. The Cloud Point is the most conservative temperature at which components begin to precipitate from the fuel that may cause operability issues. Cloud Point results will vary significantly depending upon the feedstock from which the methyl ester was created.

### Monoglycerides

Monoglycerides are partially converted fats and oils found within biodiesel. While not reported separately in the U.S., they are accounted for as part of the total glycerin. The monoglycerides formed as the result of different feedstocks have inherently different properties. They all have somewhat higher melting and Cloud Points, as opposed to the methyl esters. This may lead to the appearance of precipitates just above the reported Cloud Point. It has been shown that the presence of even small amounts of saturated monoglycerides will significantly raise the Cloud Point of biodiesel, while unsaturated monoglycerides will not. These saturated monoglycerides are one of the more common culprits in filter plugging. This material will appear as a thick, waxy coating. The monoglycerides formed from tallow or palm, or those that are saturated by nature, have significantly higher melting points that will require more diligence and more energy to dissolve back into solution. The monoglycerides derived from soy and canola are much less saturated, leading to considerably less impact on filterability.

## Corrosion and Deposits

### Acid Number

The Acid Number is a relative indicator of the acidic impurities, degradation and/or oxidation of the fuel. Free fatty acids arise in part through the hydrolysis of the feedstock fats and oils. Improper processing or oxidation may also lead to higher values. These oxidative products are associated with fuel system deposits and corrosion. Unfortunately, organic acids vary widely in corrosion properties, and the results cannot be used to predict failures.

### Free and Total Glycerin

The Free Glycerin value records the level of by-product glycerin that remains in B100. The Total Glycerin result measures the amounts of unconverted and partially converted fats and oils. Excessive levels of these components may lead to storage tank and fuel system filter plugging, along with engine fouling.

### Oxidative Stability

The oxidative stability of the fuel is related in part to the Acid Number results. As the biodiesel degrades, or oxidizes, organic acids or polymers are created as a by-product which may lead to corrosion or filter plugging. The Oxidation Stability result is an accelerated test used to predict the fuel's stability for longer-term storage, possibly up to six months.

## Combustion

### Cetane Number

Cetane Number for diesel fuel is a rough equivalent to Octane Rating for gasoline. The value

provides a measure of the ignition characteristics of the fuel in compression ignition engines. The lowest value for typical biodiesel is the same as a “premium petroleum diesel” at 47.

### Flash Point

The Flash Point is used in shipping and safety regulations to define flammable and combustible materials. This result is used to determine the classification for the Department of Transportation (DOT) regulations. It is important to note that a typical result of 130° C for biodiesel is almost twice that of petroleum diesel (approximately 70° C) and therefore much safer to handle and transport. The Flash Point is also used to ensure the residual methanol left in the fuel after biodiesel processing will not negatively affect combustion and other fuel system components.

### Visual Appearance

While there is no correlation between the color of biodiesel and its performance as a fuel, it is critical that the sample be free of undissolved water, sediment and suspended matter. At room temperature, the sample should be clear and transparent. Any cloudiness or haze may be an indication of impurities or excess water that may be present.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

Entry on the part of the article is devoted more attention Biodieselit. In other articles of the production is handled his ways and settings. These parameters will be compared with those of biodieselit, acts will see these parameters change with the addition of diesel biodieselit in different quantities.

300ml product was analyzed where we biodieseli and diesel were different reports, samples differed by 15 ml biodiesel.

Each parameter is defined by different methods.

## RESULTS AND DISCUSSION

The following tables are provided qualitative characteristics of mixtures in various ratios

Biodiesel produced with fossil diesel traditional, where in this case we have used only one party diesel. Interesting part of this study is to determine Sulphur content because for the results achieved we see clearly important influence of biodiesel to reduce the amount of sulfur in fuel.

Table 1: Qualitative characteristics of compounds in various reports

Nr	BD + Diesel	Temp	$d_t^4$	$d_4^{20}$	$n_D^t$	$n_D^{20}$	$P_f$	P
	(300ml)	(°C)	(gr/cm <sup>3</sup> )	(gr/cm <sup>3</sup> )			(°C)	(°C)
1	15+285	25	0.82	0.832	1.461	1.459	58	75
2	30+270	25	0.82	0.832	1.462	1.460	73	95
3	45+255	25	0.822	0.832	1.462	1.460	76	89
4	60+240	25	0.824	0.832	1.462	1.460	64	71
5	75+225	25	0.824	0.832	1.462	1.460	64	70

V (ml)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	2ml
T(°C)	174	210	230	250	265	283	297	315	330	352	365	367

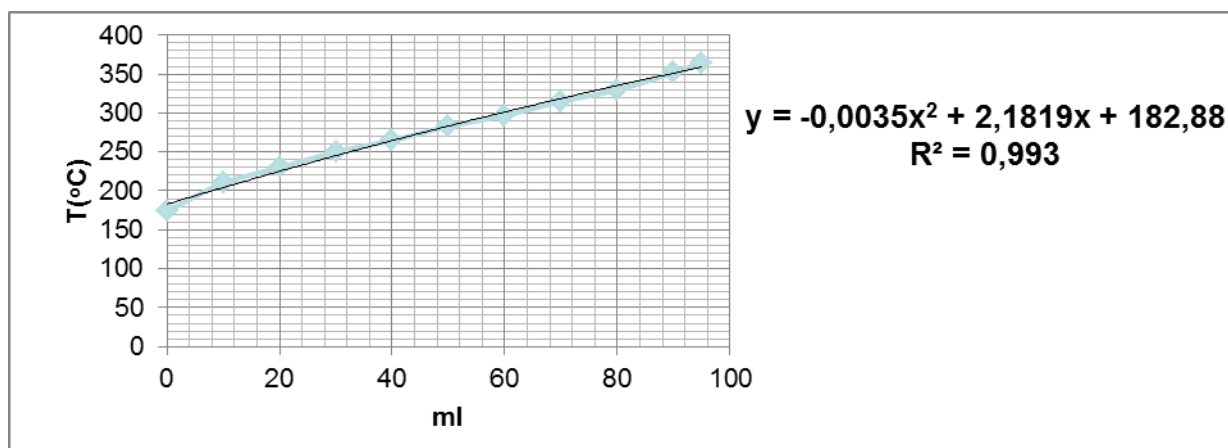


Fig1: Distillation curve for B5

V(ml)	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	0.5ml
T(°C)	171	210	235	262	283	302	318	331	345	355	364	366

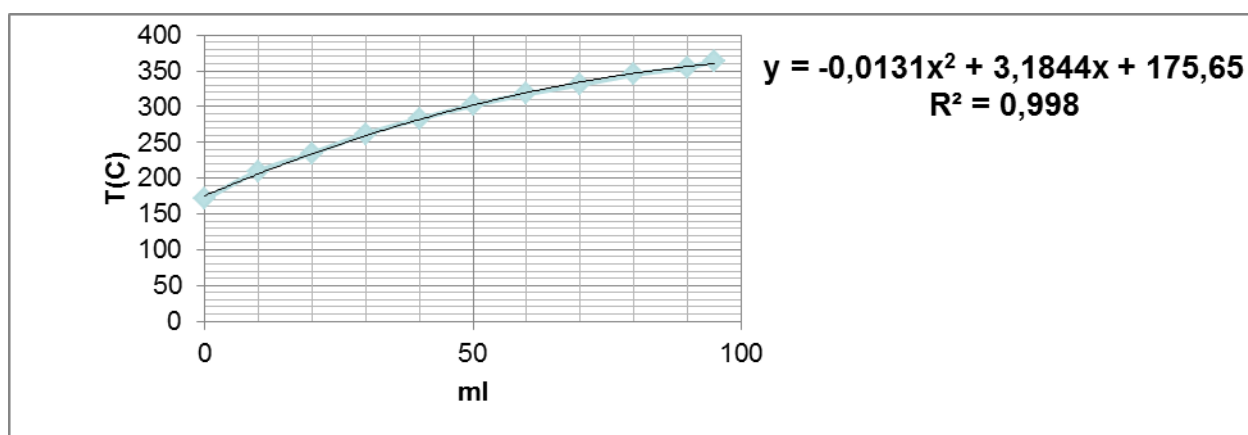


Fig2: Distillation curve for B25

Table 2: Sulfur content depending on the ratio of the mixture

Nr.	Type	Sulphur content (mg/l)	Sulphur content (ppm)
		apparatus Multi EA 3100	Apparatus XRF
		Standard ISO 20846:2011	Standard ASTM D 7220
1	B5	7.77	8.7
2	B10	7.35	8.3
3	B15	7.76	8.12
4	B20	7.05	7.4
5	B25	7.12	6.8

## CONCLUSIONS

The paper presents the effects of biodiesel as additive in petroleum diesel. The properties of diesel, biodiesel and their blends are compared.

The development of biodiesel is a positive sign of the growing concern for the environment and the impact we are leaving on it. Researching the affects of biodiesel emission is a forward step because it begins to look at what other consequences the daily use of this new fuel might bring. The majority of the research done on biodiesel has suggested that the use of biodiesel in main stream traffic has few negative impacts on the environment. The by-products with the exception of nitrogen oxide are less than those from petroleum diesel. Producing this fuel is also more environmentally responsible than diesel. The main reason biodiesel has yet to become widely available is due to the fact that producing the fuel is still much more expensive than the cheaper petroleum. Hopefully research will continue to be done on the effectiveness of biodiesel, as well as other alternative fuels and in the near future finding biodiesel at any local gas station will soon become a more realistic expectation.

## LITERATURE

- [1] Roy G.D., 2004. Non-Renewable Energy Sources, New Delhi: Khanna Publications.
- [2] Kalam M.A., Husnawan M., and Masjuki H.H., 2003. Exhaust emission and combustion evaluation of coconut oil powered indirect injection diesel engine. *Renewable Energy* 28(15):2405-2415.
- [3] Ramadhas A.S., Muraleedharan C., and Jayaraj S., 2005. Performance and emission evaluation of a diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil. *Renewable Energy* 30:1789-1800.
- [4] Balat, M., and Balat, H., 2010. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy* 87: 1815-1835.
- [5] Sahoo P.K., Das L.M., Babu M.K., Arora P., Singh V.P., Kumar N.R. and Varyani T.S., 2009. Comparative evaluation of performance and emission characteristics of jatropha, karanja and polanga based biodiesel as fuel in a tractor engine. *Fuel* 88:1698-1707.
- [6] Demirbas A. and M.F. Demirbas. 2011. Importance of algae oil as a source of biodiesel. *Energy Conversion and Management* 52:163-170.
- [7] Lapuerta M. and O. Armas. 2008. Effect of biodiesel fuels on diesel engine emissions. *Progress in Energy and Combustion Science* 34:198-223.
- [8] Narayana L., Gattamaneni R. and Subramani S., 2008. Combustion and emission characteristics of diesel engine fuelled with rice bran oil methyl ester and its diesel blends. *Thermal Science* 12:139-150.
- [9] Knothe G., 2005. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. *Fuel Processing Technology* 86:1059-1070.
- [10] Dunn R.O., 2005. Effect of antioxidants on the oxidative stability of methyl soyate (biodiesel). *Fuel Processing Technology* 86:1071-1085.
- [11]. Demirbas, A. Biodiesel Impacts on Compression Ignition Engine (CIE): Analysis of Air Pollution Issues Relating to Exhaust Emissions; *Energy Sources* 2005, 27, 549-558.
- [12]. Lue,Y.; Yeh, Y; Wu, C. The Emission Characteristics of a Small D.I. Diesel Engine Using Biodiesel Blended Fuels; *J. Environ. Sci. Health* 2001, A36(5),845-859.
- [13]. Chen, K.; Lee, W.; Lin, Y.; Wu, T. A New Alternative Fuel for Reduction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Particulate Matter Emissions from Diesel Engines; *Air & Waste Manage. Assoc.* 2007, 57, 465-471.
- [14]. Aulich, T.; DeWitt, M.; Corporan, E.; Larson, V.; Monroig, O.; Reich, R.; Seames, W. Impacts of Biodiesel on Pollutant Emissions of a JP-8-Fueled Turbine Engine; *Air & Waste Manage. Assoc.* 2005, 55, 940-949.
- [15]. Harris, D. Exploring Chemical Analysis Freeman and Company, New York, 2005.

## EXPOSURE TO FORMALDEHYDE IN ANATOMY LABORATORY

### Scientific paper

Dragan Adamovic<sup>1,a,\*</sup>, Mirjana Vojinovic- Miloradov<sup>1,b</sup>, Savka Adamovic<sup>2,c</sup>, Jelena Radonic<sup>1,d</sup>, Maja Turk- Sekulic<sup>1,e</sup>, Boris Obrovski<sup>1,f</sup>

<sup>1</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Environmental Engineering and Occupational Safety and Health, Trg Dositeja Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia

<sup>2</sup>University of Novi Sad, Faculty of Technical Sciences, Department of Graphic Engineering and Design, Trg Dositeja Obradovica 6, 21000 Novi Sad, Serbia

<sup>a</sup>draganadamovic@uns.ac.rs, <sup>b</sup>miloradov@uns.ac.rs, <sup>c</sup>adamovicsavka@uns.ac.rs, <sup>d</sup>jelenaradonic@uns.ac.rs, <sup>e</sup>majaturk@uns.ac.rs, <sup>f</sup>borisobrovski@uns.ac.rs

The dissection of human cadavers is an irreplaceable practice in general training of medical students and doctors in specialist training, in conducting a research on fundamental anatomical and pathological phenomena, and in the improvement of diagnostic and therapeutic methods. Cadavers in anatomy laboratories are usually preserved by using formalin, an embalming fluid which contains formaldehyde as a principal component. Formaldehyde (FA) is a colourless, water-soluble gas with a pungent odour, ubiquitous in the environment and naturally generated by processes that involve the combustion of organic materials. Levels reported in workplace air often exceed permissible exposure limits and preventive measures are often insufficient, which causes a problem in occupational health. Occupational exposure to FA occurs in a wide variety of occupations and industries, however the highest level of human exposure to FA occurs in occupational settings in anatomy and pathology laboratories. The main purpose of this paper was to point to the dangers of inhalation exposure to formaldehyde of students, teaching and non-teaching staff that resides on the premises of the Anatomy Department. Experimental measurements in this paper were carried out at the premises of the Department of Anatomy. The air sampling has been conducted by using PRO EKOS 401-x air sampler. The samples have been analyzed by using the UV/VIS spectrophotometer DR 5000 HACH LANGE. The formaldehyde concentration levels detected during campaign of measurements have very often exceeded the values recommended by international expert organizations, primely the threshold limit value–ceiling of 0.3 ppm set by the ACGIH and the time weighted average concentration of 0.75 ppm set by the Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Concentrations of FA in this research were in range from 0.03 to 19.80 ppm.

Key words: formaldehyde; occupational exposure; anatomy laboratory

### INTRODUCTION

Formaldehyde (FA), is a colorless, flammable chemical that is highly soluble in water. FA is colorless at room temperature and has an irritating, pungent smell. It is extensively used in the chemical, adhesive, paint, plastic, construction, textile, paper, and cosmetic industries. FA is also formed during the burning of organic materials and is found in tobacco smoke [1].

Personnel that using formaldehyde for sterilization of apparatus for dialysis and other equipment can also be exposed to the influence of formaldehyde [2]. Formaldehyde (FA) is usually used in the form of an aqueous solution named “formalin”. Formalin contains 20-50% of formaldehyde, and 5- 15% methanol [3]. Employees commonly come in contact with the FA in anatomical, pathological and histological laboratories where the formalin is used for tissue fixation. A cadavers in anatomy laboratory are embalmed via the infusion of chemicals that include formalin

(which contains formaldehyde), alcohol, glycerin, carbolic acid, and dye [3]. Those substances have specific roles in embalming process (e.g., preservation, denaturalization, solidification of tissue protein disinfection) [4]. Thus anatomists, technicians in biological science laboratories, and anatomy students during their dissection course are continually exposed to formaldehyde and other hazardous chemicals. The level of exposure to that agents depends on the duration of time spent in the anatomy laboratory, the working conditions, and the type of embalming performed. Dissection and prosection are, however, essential parts of an education in anatomy. During anatomy dissection, exposure to formaldehyde vapors and contact with formalin can cause adverse effects.

Excessive formaldehyde vapor in the anatomy laboratory can be caused by the spillage of formalin, poor condition of anatomical specimens which causes embalming fluid to leak, poor ventilation in the dissection rooms; lack of strict and appropriate guidelines for handling embalmed cadavers and prosected specimens; or ignorance of consequences of formalin exposure.

Formaldehyde irritates tissues when it comes into direct contact with them. Some people are more sensitive to the effects of formaldehyde than others. The most common symptoms include irritations of the eyes, nose, and throat, along with increased tearing, which occurs at air concentrations of about 0.1–1 parts per million (ppm) [5].

### **Inhalation**

The acute effects of exposure can be caused by inhalation of formaldehyde vapors, which irritate the respiratory tract and eyes and cause lacrimation, burning of the nose and throat, dyspnea, and headache and can result in pulmonary edema and pneumonitis [6].

Long-term exposure to elevated levels of formaldehyde in the occupational setting results in upper and lower airway irritation; eye irritation; and degenerative, inflammatory and hyperplastic changes of the nasal mucosa in humans [7].

Due to proven pathological effect of formaldehyde on the respiratory system, the anatomical laboratory or dissection tables must be equipped with a ventilation system that is able to reduce the concentration of FA below the value from 0.03-0.09 ppm. Inhalation of FA has an extremely detrimental effect primarily to the upper respiratory tract [8]. The impact of substance with a concentration below 10 ppm can cause strong irritation of mucous membrane and show little impact on the lungs of a healthy person [5]. At higher levels of exposure it may cause diseases such as bronchitis, chemical pneumonia and pulmonary edema. Among the people who suffering from bronchial asthma, bronchospasm and respiratory irritation may occur at levels lower than 0.03 ppm.

### **Direct contact**

Allergic reactions to the influence of FA are common occurrence. Dermal contact or inhalation of the FA can cause hives, allergic contact dermatitis and occupational bronchial asthma. Formalin can cause white discoloration of the skin as well as burning, drying, cracking, blistering, and scaling of the skin. Exposure to liquid formalin or formaldehyde vapor can provoke skin reactions in sensitized individuals, even when airborne concentrations of formaldehyde are below 1 ppm [9]. The modification of tissue proteins by formaldehyde causes local toxicity and initiates allergic reactions, and repeated contact with formaldehyde can produce eczematous dermatitis.

Formaldehyde is corrosive to the eyes. Formaldehyde solutions that splash into the eye can cause injuries ranging from brief discomfort to corneal clouding and loss of vision. If ocular exposure to corrosive agents occurs during a laboratory session, the injured eye(s) should be held open and immediately irrigated with a gentle stream of large volumes of clean water [10].

### **Ingestion**

Ingestion of FA is unusual because of its unpleasant odor and irritant effect, but such exposure has been documented in accidental incidents and suicide attempts [11]. Formaldehyde ingestion by anatomy students or instructors is unlikely. The ingestion of formaldehyde can cause death even in

doses as little as 30 mL of a 37% solution. Alimentary toxicity after ingestion is most severe in the stomach and causes nausea, vomiting, and severe abdominal pain. Extensive damage to other organs including the liver, kidneys, spleen, pancreas, and brain as well as the central nervous system can occur from the ingestion of formaldehyde [12].

### **Carcinogenic effects**

There is no much evidence of a carcinogenic effect on humans in comparison with the evidence in experiments conducted on experimental animals. Several epidemiological studies and meta-analyses have been conducted in order to assess the risk of cancer. Different types of diseases occur in two different examined groups. The first group consists of medical staff that includes paramedical workers, such as pathologists, anatomists, embalmers, while a second group consists of industrial workers employed in the production of formaldehyde resins and products containing FA such as particleboard, plywood, and clothing. For workers in direct contact with the FA there was a high risk of leukemia, brain cancer and colon cancer. Mentioned types of cancer were not observed at industrial workers, but the increase of risk of lung cancer has been noted [13,14].

### **Regulations**

The US Occupational Safety and Health Administration (OSHA) has established limits for the amount of formaldehyde that workers can be exposed to at their place of work. At present, the limit is at 0.75 ppm on average over an 8 hour workday. The highest concentration that a worker can be exposed to is 2 ppm, and that can only occur over 15 minutes (STEL). While the United Kingdom stands at 2 ppm for both TWA and STEL, the American Conference of Government Industrial Hygienists (ACGIH) has set a threshold limit value – ceiling (TLV-C) of 0.3 ppm [3].

## **MATERIALS AND METHODS**

This paper presents the results of monitoring of concentration levels of formaldehyde in the working premises of the Department of Anatomy at the Medical Faculty. The Department of Anatomy is located on the ground floor of the Medical Faculty. The practical classes are conducted in two classrooms with 10 tables for dissection of anatomical specimens in each room. Anatomical specimens are stored in a separate room. Three days prior to each block of exercises the specimens are taken out of the formalin and rinsed in the preparation room. A technical assistant takes specimens out of the formalin, and at the given moment he wears a gas mask because of the exposure to extremely high concentration levels of formaldehyde. For the duration of the training, students work with dry and wet preparations.

### **Experimental**

The measurements of concentration levels of formaldehyde were conducted at five locations inside the Department in order to assess the FA exposure level of students and employees of the institution. Air sampling was conducted in two classrooms, storage room, preparation room and brake room in which the employees, professors and support technical staff reside during their breaks in the process of conducting classes.

In this study, formaldehyde has been continuously sampled during 8 hours by using the air sampler PRO EKOS 401-x. The device was mounted at a height equivalent to the breathing zone, approximately 1.50m above the floor.



## RESULTS AND DISCUSSION

The campaign of measurements was conducted in May 2013. The campaign was conducted at the same time as the extraction of the largest number of anatomical specimens from formalin, within the pre-examination practical training, the final preparation for the final exam. The results of the measurements carried out within the measurement campaign are shown in Table 1 and in Figure 1.

Table 1. The results of measurement campaign.

Sampling site	Classroom 1	Classroom 2	Preparation room	Storage room	Brake room
Statistical descriptor					
Mean Concentration (ppm)	1.43	0.99	12.01	7.07	0.42
Standard Error	0.31	0.12	0.98	0.52	0.06
Median	0.94	0.92	11.79	7.33	0.37
Standard Deviation	1.40	0.53	4.37	2.33	0.25
Sample Variance	1.97	0.28	19.06	5.42	0.06
Minimum	0.03	0.04	3.60	3.12	0.09
Maximum	4.17	1.87	19.80	14.30	0.92
Count	20	20	20	20	20

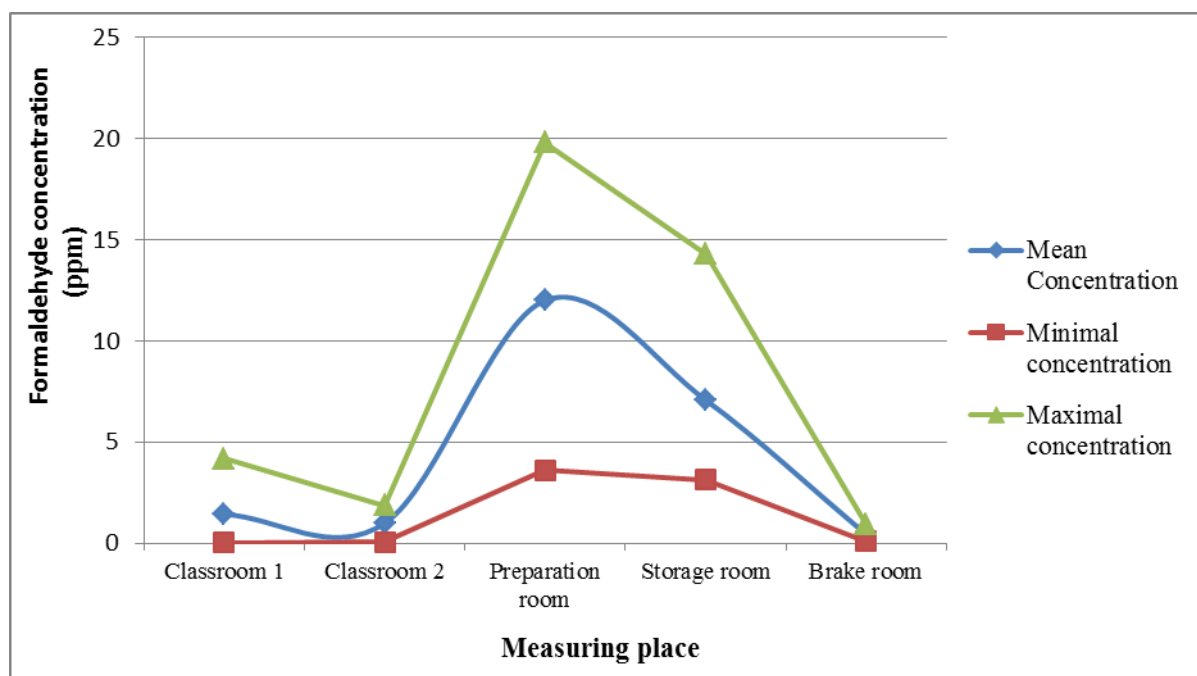


Fig. 1. Concentration levels of formaldehyde during measuring campaign.

During measuring campaign, extremely high average concentrations of FA are were recorded in preparation and storage rooms, 12.01 ppm and 7.07 ppm, respectively. The highest concentration of FA during the campaign of 19.80 ppm was detected in the preparation room. High average concentrations of FA were also recorded in the classrooms, as a result of the presence of a large number of wet anatomical specimens. The lowest concentration of FA (0.03 ppm), during the measuring campaign, was detected in the Classroom 1, as a result of more efficient airing in comparison with the other premises.

## CONCLUSIONS AND RECOMMENDATIONS

Despite the well-known and proven toxicity and carcinogenicity of formaldehyde, anatomists and others show little enthusiasm for the reduction of formaldehyde in the process of preparation and preservation of anatomical specimens and finding equally effective replacement chemicals.

Regardless of its toxic effects, formaldehyde remains a popular choice of tissue fixative because of its effectiveness, low cost, and consistent results. Because of the toxic effects of that agent, identifying a cost-effective, environmentally friendly alternative is essential and far preferable to decreasing hours spent learning or working in the anatomy laboratory.

Recommendations for minimizing of formaldehyde exposure under present conditions in anatomy laboratory:

- Students and instructors should be aware of the potential health hazards of formaldehyde exposure.
- The anatomy laboratory should have a standard ventilation system. It is recommended that the Department ensure that a ventilation system is in place and is effective at maintaining exposure levels below the recommended exposure standard of 0.75 ppm (TWA) and 2 ppm (STEL).
- Protective garments and equipment (a laboratory coat, protective glasses, and gloves) should be worn or used to prevent direct skin contact with formaldehyde.
- Employers of anatomy laboratory should consider replacing high concentration formalin products with low concentrations or less hazardous or formaldehyde-free products.

**Acknowledgement:** *This research was supported by the Ministry of Education, Science and Technological Development, Republic of Serbia (III46009).*

## REFERENCES

- [1] S. Costa, P. Coelho, C. Costa et al., Genotoxic damage in pathology anatomy laboratory workers exposed to formaldehyde. *Toxicology* 252 (2008) 40–48.
- [2] K. Kanemitsu, H. Kunishima, T. Saga, H. Harigae, T. Imasaka, Y. Hirayama, M. Kaku, Residual formaldehyde on plastic materials and medical equipment following low-temperature steam and formaldehyde sterilization, *Journal of Hospital Infection* 59 (2005) 361–364.
- [3] Occupational Safety and Health Administration (OSHA): „Formaldehyde.“ Available at [https://www.osha.gov/OshDoc/data\\_General\\_Facts/formaldehyde-factsheet.pdf](https://www.osha.gov/OshDoc/data_General_Facts/formaldehyde-factsheet.pdf) (accessed April 14, 2016).
- [4] R. Coleman, and I. Kogan, An improved low-formaldehyde embalming fluid to preserve cadavers for anatomy teaching. *Journal of Anatomy*, 192 (1998) 443–446.
- [5] Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR): Toxicological profile for formaldehyde. Agency for Toxic Substances and Disease Registry Division of Toxicology/Toxicology Information Branch. Atlanta, Georgia (1999).
- [6] T. Kurose, H. Kodera, H. Aoyama, and S. Kawamata, Formaldehyde concentration in the air and in cadavers at the gross anatomy laboratory in Hiroshima University. *Hiroshima Journal of Medical Science* 53(3–4) (2004), 33–37.
- [7] Hisamitsu, M. Y. Okamoto, H. Chazono et al., The Influence of Environmental Exposure to Formaldehyde in Nasal Mucosa of Medical Students during Cadaver Dissection. *Allergology International* 60 (2011), 373–379.
- [8] M. Naya, and J. Nakanishi, Risk assessment of formaldehyde for the general population in Japan. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 43 (2005), 232–248.
- [9] D. Charpin, H. Dutau, and S. Falzon. Hypersensitivity to formaldehyde. *Allergy*, 55(10) (2000), 986–987.
- [10] E.D Clark, Chemical injury to the eye. *Chemical Health and Safety* 9(2) (2002), 6–9.
- [11] C.K. Pandey, A. Agarwal, A. Baronia, and N. Singh, Toxicity of ingested formalin and its management. *Human and Experimental Toxicology*, 19(6) (2000), 360–366.
- [12] C. Koppel, H. Baudisch, V. Schneider, and K. Ibe, Suicidal ingestion of formalin with fatal

complications. Intensive Care Medicine, 16(3) (1990), 212–214.

[13] International Agency for Research on Cancer (IARC): Formaldehyde, 2-butoxyethanol and 1-tert-butoxypropan-2-ol. Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans. vol. 88, Lyon, France (2006).

[14] T. Tanaka, M. Shimizu, T. Kochi, and H. Moriwaki, Chemical-induced Carcinogenesis, Journal of Experimental and Clinical Medicine 5(6) (2013), 203-209.

## **INVENTAR EMISIJA GASOVA STAKLENE BAŠTE IZ ENERGETIKE I INDUSTRIJE REPUBLIKE SRPSKE**

**Naučni rad**

\*Saša Papuga<sup>1</sup>, Ranka Radić<sup>2</sup>, Igor Musić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, sasapapuga@gmail.com

<sup>2</sup>Republički hidrometeorološki zavod, Banja Luka, r.radic@rhmrzs.com

Okvirna konvencija Ujedinjenih nacija o klimatskim promjenama (UNFCCC) je usvojena 1992. godine sa ciljem stabilizacije koncentraciju gasova staklene bašte (GHG) u atmosferi do nivoa koji bi spriječio opasno antropogeno uplitanje u klimatski sistem. Bosna i Hercegovina, je pristupila i ratifikovala UNFCCC 2000. godine. Shodno preuzetim obavezama prema UNFCCC, 2009. godine usvojen je Prvi nacionalni izvještaj i 2011. godine Drugi nacionalni Izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC, u kojima su dati Inventari GHG za period 1990 – 2001. godina. U ovom radu je po prvi put predstavljen i analiziran Inventar gasova staklene bašte za Republiku Srpsku u periodu 2002-2014. godina, a koji obuhvata emisije iz energetike i industrijskih procesa. Inventar je izrađen u skladu sa Smjernicama za države koje nisu članice Aneksa I UNFCCC, Odluka 3/ CP.5 i Odluka 2/CP.17. Za potrebe proračuna emisije u ovom radu korištena je metodologija Međuvladinog tijela za klimatske promjene (IPCC) propisana Konvencijom i zvanični podaci Republičkog zavoda za statistiku Republike Srpske. Analize Inventara ukazuju na postojanje stalnog uzlaznog trenda pomenutih emisija, a što je posljedica povećane energetske proizvodnje te rasta industrijske proizvodnje.

Ključne riječi: UNFCCC, gasovi staklene bašte, energetika, industrija.

## UVOD

Okvirna konvencija Ujedinjenih nacija o klimatskim promjenama (UNFCCC) je usvojena 9.05.1992. godine na Konferenciji o životnoj sredini i održivom razvoju Ujedinjenih nacija u Rio de Žaneiro-u kao odgovor međunarodne zajednice na globalni fenomen klimatskih promjena, uzrokovan povećanom koncentracijom gasova staklene bašte GHG u atmosferi. Ukupni cilj UNFCCC-a je da stabilizuje koncentraciju gasova staklene bašte u atmosferi do nivoa koji bi spriječio opasno antropogeno uplitanje u klimatski sistem. Do danas, 196 zemalja su postale članice Konvencije. Bosna i Hercegovina je postala članica Okvirne konvencije Ujedinjenih nacija za klimatske promjene (UNFCCC) 6.12.2000. godine.

Treća Konferencija strana (CoP) u okviru Okvirne konvencije Ujedinjenih nacija za klimatske promjene – UNFCCC, održana u Kjotu 1997.godine, usvojila je tzv. Kjoto protokol (KP), kojim se industrijske zemlje i ekonomije u tranziciji, koje su uključene u Aneks 1 Konvencije, obavezuju da smanje ukupnu emisiju direktnih gasova staklene bašte za najmanje 5 posto u odnosu na stanje iz 1990-te godine tokom petogodišnjeg perioda od 2008 do 2012. godine (prvo obavezujuće razdoblje). BiH je ratifikovala Kjoto protokol 16.04.2007. godine i stupio je na snagu 15.07.2007. godine. Kao članica koja nije u Aneksu 1 Konvencije, BiH nema obaveza da smanji emisiju gasova staklene bašte u okviru Protokola, ali se kao i ostale tzv. non- Aneks 1 zemlje ohrabruju da to urade uz finansijsku podršku od razvijenih zemalja.

Nakon ratifikovanja Konvencije UNFCCC BiH je učinila niz nastojanja da uspostavi odgovarajuće političke, institucionalne i pravne okvire kako bi ispunila obaveze iz Konvencije. BiH je 2010. godine podnijela Sekretarijatu Konvencije Prvi nacionalni izvještaj u skladu s Okvirnom konvencijom UN-a o klimatskim promjenama [1]. U oktobru 2013. usvojen je Drugi nacionalni izvještaj prema UNFCCC i prosljeđen Sekretarijatu konvencije kao i Strategija prilagođavanja na klimatske promjene i niskokarbonskog razvoja za BiH [2]. Takođe je urađen Prvi dvogodišnji izvještaja o inventaru gasova sa efektom staklene bašte (tzv. FBUR) u 2014. godini [3]. BiH je takođe nedavno predala tzv. INDC (Intended Nationally Determined Contribution) [4]. Uspostavljen je mehanizam za odobravanje i slanje mjera za ublažavanje klimatskih podataka, (NAMA, Nationally Appropriate Mitigation Actions) prema UNFCCC registru, a u toku je uspostavljanje mehanizma za mjerenje, verifikaciju i izvještavanje (MRV) NAMA projekata [5].

U Republici Srpskoj obaveza izrade inventara gasova sa efektom staklene bašte definisana je Zakonom o zaštiti vazduha [6]. Trenutno ne postoji podzakonska regulativa kojom se detaljnije uređuje metodologija i postupci vođenja inventara niti način prikupljanja podataka.

## MATERIJAL I METODE RADA

Inventar gasova sa efektom staklene bašte (GHG) za Republiku Srpsku u ovom radu obuhvata period od 2002-2014.godine. Izrađen je u skladu sa Smjernicama o izvještavanju prema UNFCCC za države koje nisu članice Aneksa I, Odluke 3/CP.5 [7] i 2/CP.17 [8]. Za potrebe proračuna emisije u ovom radu korištena je metodologija Međuvladinog tijela za klimatske promjene (IPCC) propisana Konvencijom, na osnovu referentnog priručnika Revidirane smjernice IPCC-a za nacionalne inventare emisija gasova sa efektom staklene bašte iz 1996. godine (Revised IPCC Guidelines for National GHG Inventories) [9].

Za formiranje baze podataka korišten je softver IPCC (The Non-Annex I Inventory Software), koji je izradio UNFCCC Sekretarijat za zemlje koje nisu članice Aneksa 1 UNFCCC-a. Provjera proračuna unutar metodologije jeste i proračun emisije CO<sub>2</sub> uslijed sagorijevanja goriva, na dva različita načina: prvi, detaljniji način tzv. sektorski pristup (Sectoral Approach) i drugi, jednostavniji tzv. referentni način (Reference Approach). Za proračun je korištena najjednostavnija Tier 1 metoda i default emisioni faktori (EF), osim za ugljeve za koje su izračunati EF na bazi vrijednosti toplotnih

moći domaćih goriva.

Opšta metodologija korištena u proračunu emisija iz energetike podrazumjeva proizvod utrošene količine goriva za proizvodnju energije i odgovarajućeg EF. Proračun emisija bazira se na podacima o potrošnji goriva koji su detaljno iskazani u godišnjoj energetske bilansi što omogućava detaljan proračun po podsektorima prema propisanoj IPCC metodologiji, sektorski pristup. Takođe je provedena i jednostavnija varijanta proračuna, referentni pristup, koja uzima u obzir samo ukupnu bilansu goriva, bez podsektorske analize. Relativno odstupanje emisija izračunatih sektorskim i referentnim pristupom je oko 2,05%.

Tabela 1. Default emisioni faktori (EF) za energetiku prema IPCC 1996

EF	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> O	NO <sub>x</sub>	CO	NM VOC
lignit/mrki ugalj	kg/TJ	kg/TJ	kg/TJ	kg/TJ	kg/TJ	kg/TJ
Energetska postrojenja	99266/94230	1	1.4	300	20	5
Proizvodne industrije i građevinarstvo	99266/94230	10	1.4	300	150	20
Javni objekti	99266/94230	10	1.4	100	2000	200
Domaćinstva	99266/94230	300	1.4	100	2000	2000
Poljoprivreda, šumarstvo, ribarstvo	99266/94230	300	1.4	100	2000	2000
Saobraćaj	dizel	72339	5	0.6	800	1500
	benzin	73320	20	0.6	600	200
	LPG	62493	50	0.1	600	5

Primjenjena metodologija korištena u proračunu emisija iz industrijskih procesa, preporučena od strane UNFCCC Konvencije (IPCC metodologija), predstavlja proizvod godišnje proizvedene ili potrošene količine materijala i odgovarajućih EF po jedinici te proizvodnje ili potrošnje. Kao izvor podataka korišteni su različiti izvještaji i publikacije Republičkog zavoda za statistiku RS [10], upitnici koji su poslani direktno u industriju i različite institucije koje posjeduju specifične podatke iz određenih oblasti, baza podataka Republičkog hidrometeorološkog zavoda, različiti stručne i naučne publikacije te ekspertske procjene kao i međunarodne publikacije FAO [11], EIA [12], EUROSTAT [13].

Tabela 2. Default emisioni faktori EF za industriju prema IPCC 1996

EF	Proiz. kreča	Asfaltna baza	Proiz. HDPE	Proiz. boja	Proiz. ljepila	Proiz. poliuretana	Toplo valjani čelik	Proiz. bitumena	Proiz. polistirena
CO <sub>2</sub> kg/t	790	-	-	-	-	-	-	-	-
NM VOC kg/t	-	0.02	6.4	11	11	120	0.007	0.544	5.4

Tabela 3. Default emisioni faktori EF za industriju prema IPCC 1996

EF	Proiz. žestokih pića	Proiz. piva	Proiz. vina	Proiz. mesa	Proiz. šećera	Proiz. keksova	Proiz. hljeba	Proiz. stočne hrane	Proiz. kafe
CO <sub>2</sub> kg/t	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NM VOC kg/t	15	0.035	0.08	0.3	10	1	8	1	0.55

## REZULTATI I DISKUSIJA

### Energetika

Najznačajniji izvor CO<sub>2</sub> je svakako energetska sektor koji pridonosi preko 70% ukupnoj emisiji CO<sub>2</sub> [14]. Ovaj sektor pokriva sve aktivnosti koje uključuju potrošnju fosilnih goriva (sagorijevanje goriva i neenergetsko korištenje goriva) te fugalivnu emisiju iz goriva.

U Tabeli 4 predstavljene su emisije GHG iz sektora energetike. Može se uočiti da postoji stalan porast emisija u ovom sektoru u analiziranom periodu, sa niskim varijacijama u 2007. i 2012.godini. Ovaj stalni porast emisija GHG iz energetike može se objasniti povećanjem proizvodnje energije iz fosilnih goriva, posebno uglja i mazuta, a zbog stalnog povećanja energetske potreba kako u industrijskom sektoru, saobraćaju te stambenom sektoru. Takođe je primijetan trend povećanja izvoza električne energije (preko 30% neto domaće proizvodnje). [15]

Tabela 4. Emisije GHG iz sektora energetike za period 2002-2014.godina izražene u Gg CO<sub>2</sub>-eq

Energetski podsektori	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Energetika CO <sub>2</sub> -eq	3321	3912	4135	4332	4816	4217	4753	5099	5448	6338	5788	6067	6063
Energetska postrojenja	2605	2973	2885	3015	3649	3043	3577	4043	4148	4620	4207	4327	4027
Proizvodne industrije	28	82	322	403	325	246	206	128	275	449	344	413	463
Saobraćaj	572	699	747	729	740	753	745	705	729	799	758	855	1052
Ostali sektori	68	91	97	90	NA	91	130	131	207	358	374	370	418
Fugalivne emisije	48	67	85	95	102	85	96	91	89	112	104	102	103

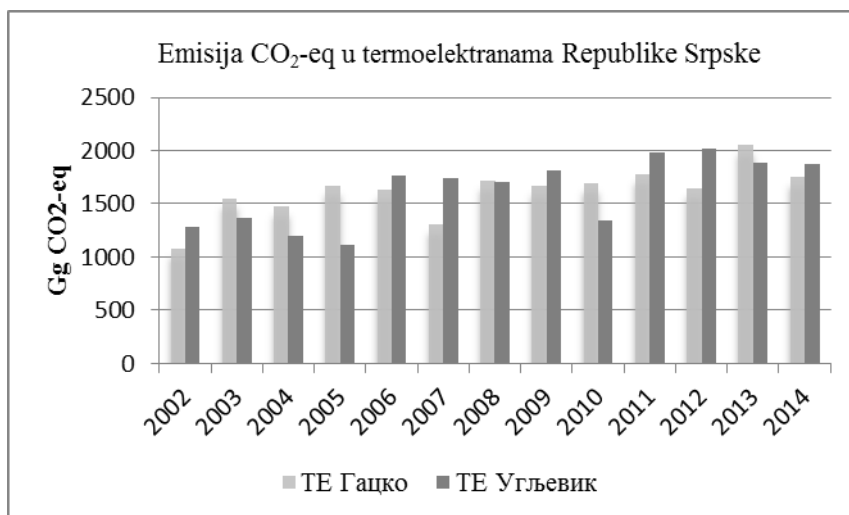
Više od 50% električne energije u Republici Srpskoj proizvede se u termoelektranama koje kao energent koriste isključivo ugalj. U tabeli 5 prikazana je proizvodnja električne energije u Republici Srpskoj.

Tabela 5. Proizvodnja električne energije u Republici Srpskoj, GWh

	2010	2011	2012	2013	2014
Ukupno	6430	5573	5396	6693	6014
Termoelektrane	3091	3717	3510	3657	3381
Hidroelektrane	3330	1856	1886	3014	2621
Ostalo	9	-	-	22	12

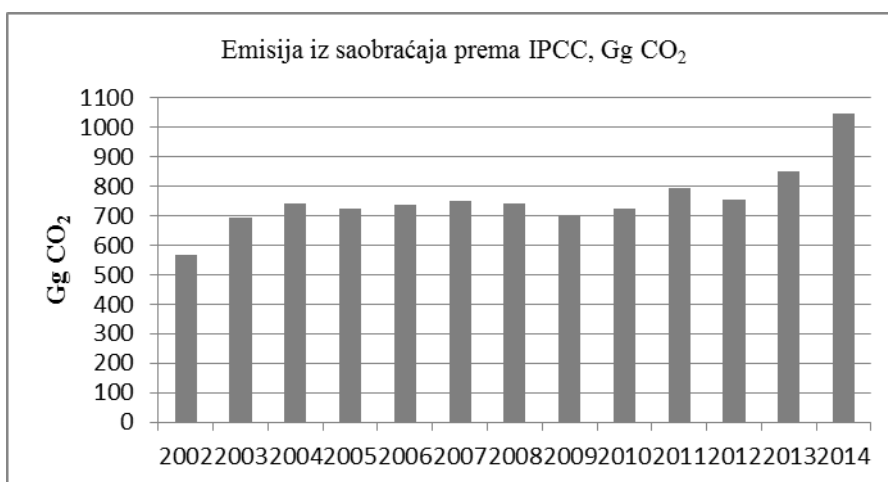
Povećanje proizvodnje električne energije u termoelektranama značajno utiče na emisije u sektoru energetike i čine preko 60% ukupnih emisija u energetska sektoru ( u 2014. godini 58.2% ).

Na slici 1 prikazane su emisije CO<sub>2</sub>—eq u termoelektranama Republike Srpske.



Slika 1. Emisije CO<sub>2</sub> u termoelektranama Republike Srpske

Značajan doprinos emisijama u energetsom sektoru daje saobraćaj u Republici Srpskoj koji predstavlja oko 15% ukupnih emisija u energetsom sektoru (u toku 2014. godine taj procenat se povećao na 17.35%). Povećanje brojnog stanja vozila, posebno putničkih, uticalo je na povećanje potrošnje goriva, posebno dizela, što povećava emisije iz ovog sektora.



Slika 2. Emisije CO<sub>2</sub> iz saobraćaja u Republici Srpskoj

### Industrijski procesi

Gasovi sa efektom staklene bašte nastaju kao nus proizvod u različitim industrijskim procesima u kojima se ulazna sirovina fizički ili hemijski transformiše u finalni proizvod. Ove emisije nisu rezultat sagorijevanja goriva za proizvodnju toplote u industriji nego se odnose isključivo na emisije iz neenergetskih aktivnosti. Za vrijeme ovih aktivnosti dolazi do emisije različitih gasova kao što su: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, HFCs, PFCs, SF<sub>6</sub>, a koji doprinose ukupnim emisijama GHG. Industrijski procesi daju mali doprinos ukupnim emisijama u Republici Srpskoj, oko 1-2% Gg CO<sub>2</sub>-eq.

Analizirajući podatke o različitim industrijskim procesima u Republici Srpskoj konstatovano je da samo sljedeći industrijski procesi značajno doprinose emisiji CO<sub>2</sub>: proizvodnja kreča, proizvodnja

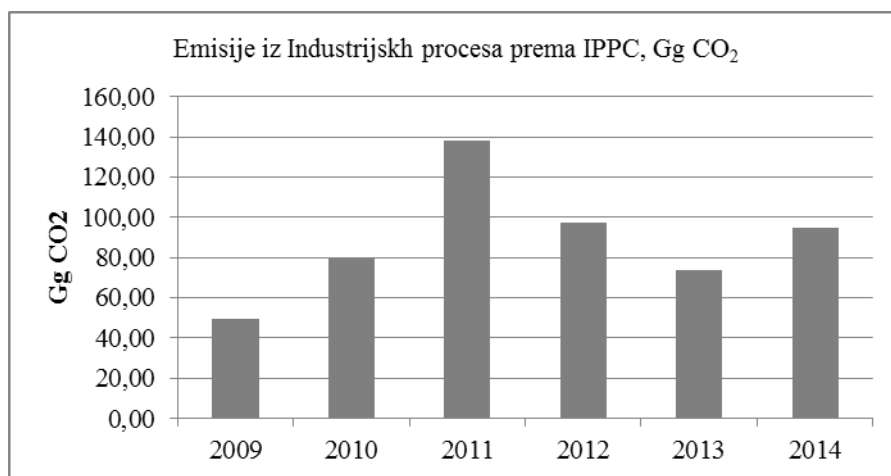


bitumena za proizvodnju vruće asfaltne mase, korištenje krečnjaka u različitim industrijskim procesima, te prehrambena industrija gdje su najveće emisije nemetanskih isparljivih organskih jedinjenja (NMVOC). Shodno tome samo su emisije iz ovih procesa korištene za izradu Inventara emisija iz industrije.

Međusobnim poređenjem emisija iz navedenih industrijskih procesa može se uočiti da najveći dio emisija GHG potiče iz industrije kreča, kao posljedica direktne emisije CO<sub>2</sub>, koja se može predstaviti osnovnom hemijskom reakcijom pri proizvodnji kreča:



Emisija GHG iz industrije kreča u 2014 je iznosila 94,60 Gg CO<sub>2</sub>. Industrija kreča u Republici Srpskoj započela je sa radom tek 2009. godine od kada su i evidentirane njene emisije. Ukupne emisije do 2009.godine, tj. prije početka rada industrije kreča, su toliko niske da se prema primjenjenoj metodologiji ne registruju, te su na slici 3 i tabeli 6 predstavljeni samo vrijednosti za period 2009-2014. godina.



Slika 3. Emisije CO<sub>2</sub> iz industrijskih procesa u Republici Srpskoj

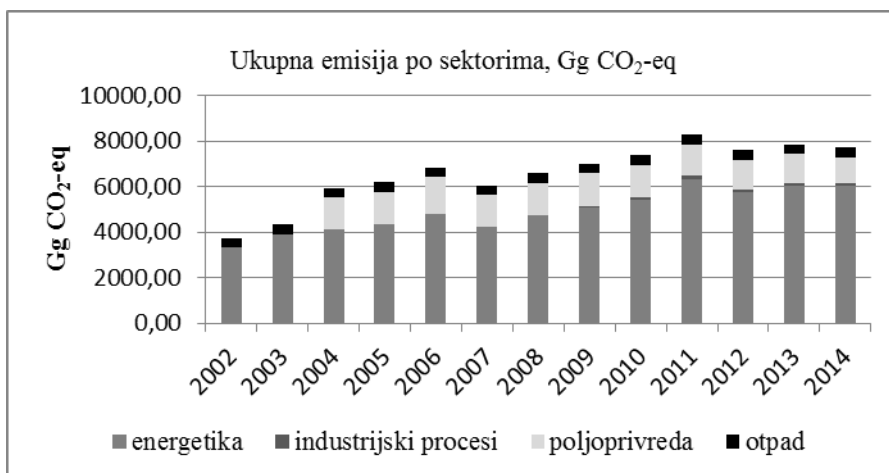
Sa slike se može uočiti trend rasta emisija u periodu 2009-2011. godina kao posljedica povećanja industrijske proizvodnje u Republici Srpskoj dok u daljem periodu dolazi do pada emisija GHG kao rezultata svjetske ekonomske krize.

U porođenju sa emisijama iz sektora energetike može se reći da industrijski procesi produkuju daleko manju emisiju GHG (tabela 6).

Tabela 6. Sumarni prikaz ukupnih emisija GHG i emisija iz sektora industrije i energetike za period 2002-2014.godina u Republici Srpskoj, izražene u Gg CO<sub>2</sub>-eq

	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
Ukupne emisije CO <sub>2</sub> -eq	3738	4329	5940	6199	6848	6071	6581	7009	7369	8281	7611	7867	7738
Energetika	3321	3912	4135	4332	4816	4217	4753	5099	5448	6338	5788	6067	6063
Industrijski procesi	NO	NO	NO	NO	NO	NO	NO	49	80	138	97	74	95

Takođe, poređenjem sa emisijama iz drugih sektora (tabele 2 i 3) doprinos ukupnim emisijama iz industrije je daleko manji.



Slika 4. Ukupne emisije CO<sub>2</sub>-eq u Republici Srpskoj

## ZAKLJUČCI

U ovom radu je prvi put predstavljen i analiziran Inventar gasova sa efektom staklene bašte za period 2002-2014. godina iz sektora energetike i industrijskih procesa u Republici Srpskoj.

Analizom rezultata dobijenih proračunima emisija GHG gasova prema IPCC metodologiji evidentan je trend porasta emisija u posmatranom periodu. Razlog je povećanje proizvodnje energije zbog povećanja energetske potreba posebno u industrijskom sektoru, stambenom sektoru te saobraćaju.

Najveći doprinos ukupnim emisijama potiče iz sektora energetike i kreće se od 69-89% ukupnih emisija za posmatrani period.

Najznačajniji izvor emisija u sektoru energetike su termoelektrane Ugljevik i Gacko čije emisije čine 58-74% emisija energetskog sektora.

Značajan doprinos emisijama energetskog sektora čini sve intenzivniji saobraćaj sa učešćem od 13-18% ukupnih emisija.

Industrijski procesi proizvode manju emisiju u odnosu na sektor energetike. Njihov doprinos ukupnim emisijama kreće se u intervalu od 1-2% ukupnih emisija. Emisije CO<sub>2</sub> u ovom sektoru potiču od proizvodnje kreča, te su jedini i najveći izvor ovih emisija.

Analizom izloženih podataka i njihovim poređenjem sa emisijama zemalja iz okruženja i zemalja EU može se reći da su emisije GHG u Republici Srpskoj daleko manje u odnosu na druge države.

Bez obzira na znatno manje ukupne emisije, Republika Srpska ima obavezu smanjenja emisija kako prema domaćoj regulativi tako i prema međunarodnim obavezama koje je ratifikovala. Potpisivanjem Okvirne konvencije o klimatskim promjenama i pristupanjem Energetskoj zajednici Bosna i Hercegovina i Republika Srpska je kroz strateške dokumente kao što su Nacionalne komunikacije i Nacionalni plan za smanjenje emisija iz velikih postrojenja te Strategiju razvoja energetike Republike Srpske do 2030. godine definisala niz mjera i aktivnosti koje će doprinijeti povećanju energetske efikasnosti, proizvodnji energije iz obnovljivih izvora uz očuvanje životne sredine što će direktno doprinijeti smanjenju emisija štetnih gasova.

## LITERATURA

1. INC – Prvi nacionalni izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC, UNDP, Banja Luka (2009) pp. 42-55.
2. SNC – Drugi nacionalni izvještaj Bosne i Hercegovine u skladu sa UNFCCC, UNDP, Banja Luka (2013).
3. Prvi dvogodišnji izvještaj Bosne i Hercegovine o emisiji gasova staklene bašte u skladu sa Okvirnom konvencijom UN o promjeni klime, UNDP, Banja Luka (2014).
4. United Nations Framework Convention on Climate Change: Bosnia and Herzegovina Submits its Climate Action Plan Ahead of 2015 Paris Agreement (Online). Dostupno na: <http://newsroom.unfccc.int/unfccc-newsroom/bosnia-and-herzegovina-submits-its-climate-action-plan-ahead-of-2015-paris-agreement/> (25.7.2016.)
5. United Nations Framework Convention on Climate Change: NAMAs (Online). Dostupno na: <http://www.unfccc.ba/en/site/pages/namas.php> (25.7.2016.)
6. Zakon o zaštiti vazduha (Službeni glasnik Republike Srpske, br. 124/11).
7. UNFCCC - Report of the Conference of the Parties on its fifth session, held at Bon from 25 October to 5 November 1999.
8. UNFCCC - Report of the Conference of the Parties on its seventeenth session, held in Durban from 28 November to 11 December 2011.
9. IPCC - Revised 1996 IPCC Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories, 1996 Sep 11-13; Mexico City, Mexico.
10. RZRS: Statistička baza podataka. Dostupno na: [www.rzs.rs.ba](http://www.rzs.rs.ba) (25.7.2016.)
11. FAOSTAT: Statistical Database. Dostupno na: <http://www.fao.org> (25.7.2016.)
12. EIA: Database. Dostupno na: [www.eia.gov](http://www.eia.gov) (25.7.2016.)
13. EUROSTAT: Statistical Database. Dostupno na: [ec.europa.eu/eurostat](http://ec.europa.eu/eurostat) (25.7.2016.)
14. Studija energetskog sektora u BiH, Modul 13, Okoliš, 2008.
15. Bilans električne energije, Godišnje soapštenje, 2014. Statistika eneregetike, Republički zavod za statistiku Republike Srpske

## ISOLATION OF ANTIINFLAMMATORY DRUG- NAPROXEN FROM AQUEOUS SOLUTION BY ACTIVATED CARBON

Scientific paper

Mladenka Novaković\*, Ivana Mihajlović, Maja Đogo, Mirjana Vojinović Miloradov

University Of Novi Sad, Faculty Of Technical Sciences, Department Of Environmental Engineering, Trg Dositeja Obradovića 6, 21000 Novi Sad, Serbia, e mail: mladenkanovakovic@uns.ac.rs

Due to excessive use, pharmaceutical active components are continuously inputted in environmental matrices. The residues of pharmaceuticals are present at very low concentrations (nanogram per liter or lower). However, they are biologically and physiologically very active. Drugs are mostly excreted via some organs of human body, in original forms or as metabolites, and they enter to water matrix through sewage disposal systems. Conventional wastewater treatment plants are not designed for successful elimination of emerging micropollutants, so effluents represent its major source.

Non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) represent pharmaceutical class, which is often used due to its analgesic, antipyretic and anti-inflammatory properties. Naproxen (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>), 2-arylpropionic acid derivative, is one of the most frequently detected NSAIDs in domestic wastewater and surface water as the consequence of its low tendency to sorb on active sludge.

The aim of this study is to investigate the possibility of separation of naproxen by using commercial activated carbon. The experiments were performed by batch adsorption mode. In order to analyse adsorption equilibrium, different concentrations of naproxen were used. The adsorption equilibrium data were analysed by Freundlich, Langmuir and Temkin isotherms. According to correlation coefficient  $r^2=0.98$ , the best fitting of experimental data was obtained by Langmuir isotherm.

Key words: pollutants, adsorption, wastewater

### INTRODUCTION

The emerging pollutants represent a wide range of synthetic and naturally occurred chemicals which are not legally regulated. Emerging micropollutants are not included in routine monitoring program and their fate and ecotoxicology are not well understood [1]. Pharmaceuticals are defined as prescription or non-prescription drugs which include antibiotics, non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), analgesics, lipid-lowering drugs, estrogens, and other therapeutic groups. Pharmaceutical active compounds are usually measured in nanograms per liter (ngL<sup>-1</sup>) in surface water bodies [2]. Although, pharmaceutical micropollutants can be found in trace amounts, their continuous re-introduction through sewage discharge into aquatic environment causes phenomenon of pseudo-persistence. Mixture of pharmaceuticals can be toxic to aquatic organisms. Because of their adverse effects, pharmaceuticals are classified as emerging contaminants.

Depending of medical nature, pharmaceuticals are excreted as unchanged or like metabolites. The primary route of pharmaceutical residues in environment is through urban wastewater treatment plants. The present strategy of municipal wastewater purification does not include segment of removal of organic micropollutants. The conventional municipal wastewater facilities include mechanical and biological treatments (primary and secondary treatment) which are not sufficient for pharmaceutical removal [3].

Naproxen NPX (6-methoxy- $\alpha$ -methyl-2-naphthalene acetic acid) is non-steroidal anti-inflammatory drug which is commonly used for reducing pain, inflammation and fever. Naproxen is detected in

wastewater and surface water in range,  $0.1\text{--}2.6\ \mu\text{g L}^{-1}$  and  $0.01\text{--}0.1\ \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively [4]. According to previous studies, the processes of sedimentation and coagulation are not efficient for removal of naproxen.

The majority of persistent micropollutants are not degraded during active sludge process, so additional wastewater treatment is necessary. Adsorption represents mass transfer between two phases- liquid and solid. The most widely used adsorbent is activated carbon. Engineered adsorbent are characterized with unique physico-chemical properties such as porosity and large specific surface area ranging some hundreds  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  to more than a thousand  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$  [5]. Adsorption onto activated carbon is promising method for removal of organic substances.

The aim of this study is to investigate the possibility of separation of naproxen by using commercial activated carbon. The adsorption equilibrium data were analysed by Freundlich, Langmuir and Temkin isotherms.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

**Solution and reagents.** Standard of naproxen and HPLC grade acetonitrile were purchased from Sigma Aldrich. The standard solution was prepared by dissolving 5 mg of standard in 25 ml of acetonitrile. The final concentration was  $200\ \text{mg L}^{-1}$ . Different concentrations of naproxen were made by dissolving stock solution with distilled water. The studied engineered adsorbent was activated charcoal Norit SA2 manufactured by Thermo Fisher Scientific.

**Adsorption studies.** Adsorption studies were conducted by using batch adsorption approach. In order to investigate adsorption equilibrium, initial concentrations of naproxen were: 2, 4, 5, 6, 8 and  $10\ \text{mg L}^{-1}$ . Initial concentrations were prepared in 50 ml Erlenmeyer flasks. According to previous experiments, it was concluded that efficient concentration of activated carbon for adsorption process was 5 mg. The diluted solution of hydrochloric acid (0.1%) was used for adjustment of pH value (pH 5), since pH value has great effect on naproxen adsorption [6]. Experiment was performed by stirring speed of 140 rpm for 30 min. As aqueous matrix, distilled water was used. After stirring, experimental solutions were filtered. The percentage of naproxen removal can be calculated using the following equation:

$$R(\%) = \frac{c_0 - c_e}{c_0} \times 100 \quad (1)$$

where:

$c_0(\text{mg L}^{-1})$  is initial concentration of pharmaceutical, and  $c_e(\text{mg L}^{-1})$  is the equilibrium concentration of pharmaceutical.

**Analytical method.** The target pharmaceutical was analyzed by High Performance Liquid Chromatography with Diode Array Detector (Agilent 1260 series). Separation was performed with a reversed phase column Eclipse XDB-C18 (150 x 4.6, particle size  $5\ \mu\text{m}$ ) at a wavelength of 230 nm. Mobile phases consisted of 50% of acetonitrile and 50% of 0.1% acetic acid. The flow rate was  $0.8\ \text{ml min}^{-1}$ , and temperature was  $25^\circ\text{C}$ .

**Adsorption equilibrium.** Three types of isotherms were used in order to investigate relationship between adsorbent and adsorbate when it reaches equilibrium state.

The Freundlich isotherm assumes that surface of adsorbent is characterized by heterogeneous nature, and linear form is presented by following expression:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln c_e \quad (2)$$

where:

$q_e$  is adsorption capacity at equilibrium ( $\text{mg g}^{-1}$ ),  $K_F$  ( $\text{L g}^{-1}$ ) represent Freundlich isotherm constant

and  $1/n$  is the value that indicate the heterogeneity of adsorbent surface [6,7].

The Langmuir isotherm is based on assumption that the surface of adsorbents is consisting of homogeneous binding sites and there is no interaction with adsorbed molecules. The linear form of Langmuir isotherm is presented by following expression:

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m + K_L} \quad (3)$$

where:

$c_e$  ( $\text{mgL}^{-1}$ ) is the equilibrium concentration,  $q_m$  is maximum adsorption capacity ( $\text{mgg}^{-1}$ ) and  $K_L$  ( $\text{Lmg}^{-1}$ ) is the Langmuir isotherm constant.

The Temkin isotherm assumes that heat of adsorption decreases linearly as the extent of adsorption increases. The linear form of Temkin isotherm is:

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \ln a_t + \frac{RT}{b_t} \ln c_e \quad (4)$$

where:

$R$  is universal gas constant ( $8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ),  $T(\text{K})$  - absolute temperature of adsorption process and  $a_t$  ( $\text{Lg}^{-1}$ ),  $b_t$  ( $\text{Jmol}^{-1}$ ) are Temkin isotherm constants.

## RESULTS AND DISCUSSION

Adsorption isotherms are used to define correlation between liquid and solid phases when equilibrium state is reached. For that reason, adsorption isotherms were analyzed. The Langmuir, Freundlich and Temkin isotherms were selected in order to investigate the equilibrium results obtained from batch adsorption experiment [9,10]. Effect of initial naproxen concentration was studied.

Table 1. shows results obtained from adsorption experiments. According to these results the highest removal efficacy is for initial concentration of  $2 \text{ mgL}^{-1}$ . The efficacy decreases by increasing initial concentration.

Table 1. Results of adsorption of naproxen on activated carbon

$c_0$ ( $\text{mgL}^{-1}$ )	$c_e$ ( $\text{mgL}^{-1}$ )	$q_e$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	R (%)
2,0	0,07	19,25	96,27
4,0	0,20	37,98	94,95
5,0	0,44	45,60	91,19
6,0	0,75	52,47	87,46
8,0	2,45	55,52	69,40
10,0	3,26	67,37	67,37

Figure 1. presents plot of Freundlich isotherm model.

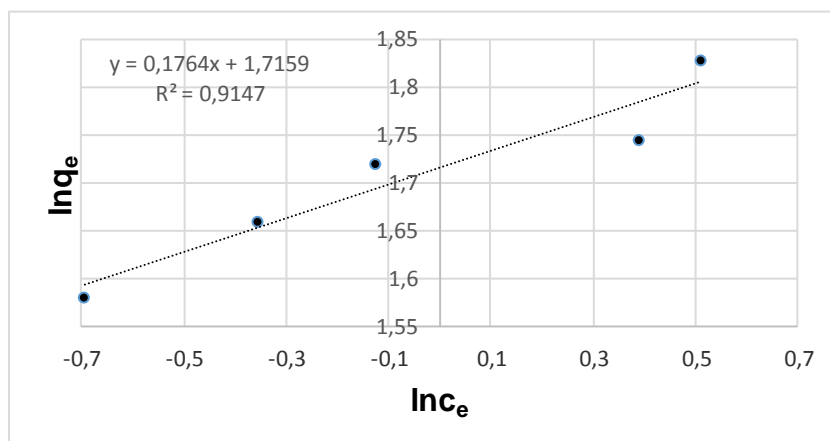


Figure 1. Freundlich isotherm

Figure 2. Shows plot of Langmuir isotherm model.

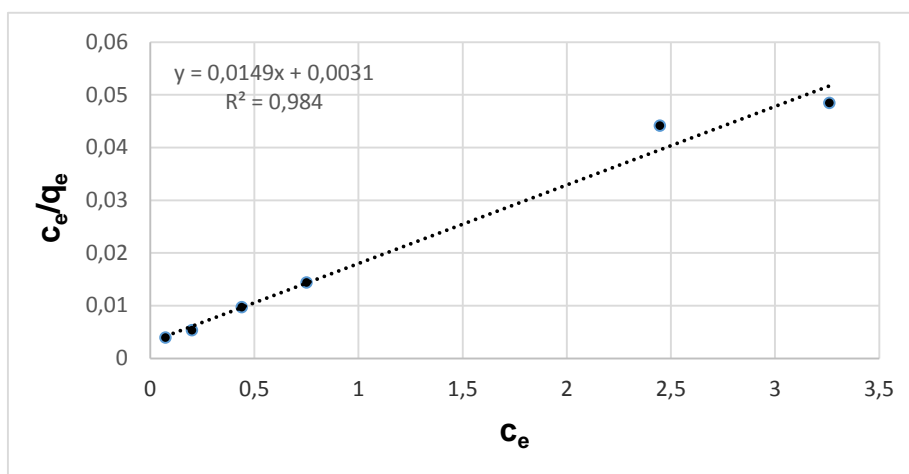


Figure 2. Langmuir isotherm

Figure 3. shows Temkin isotherm model.

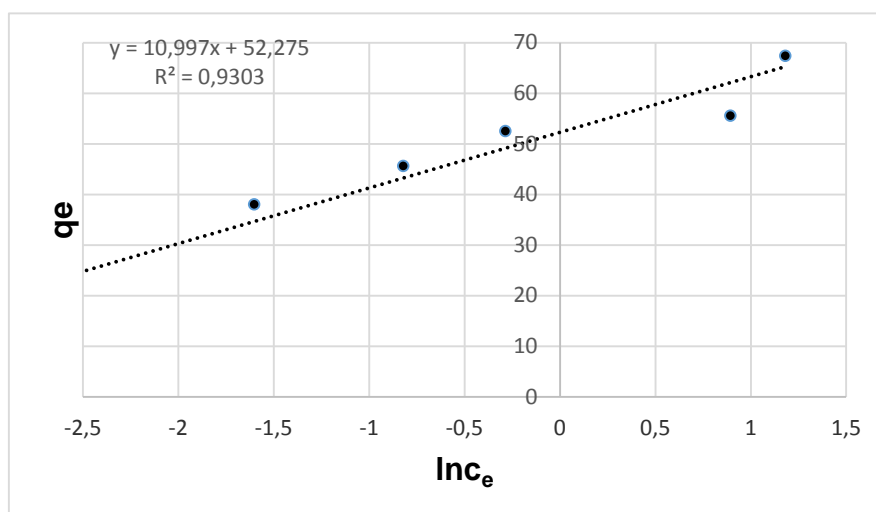


Figure 3. Temkin isotherm

On the basis of correlation coefficient ( $R^2$ ) from obtained adsorption isotherms, adsorption process of naproxen on commercial activated carbon is best explained by Langmiur isotherm, which indicates that molecules of naproxen create monolayer coverage on the surface of activated carbon.

## CONCLUSIONS

Non-steroidal anti-inflammatory drug– naproxen represents one of the most frequently detected pharmaceutical residues in surface matrices. In order to find adequate technological solution, the possibility of naproxen separation on activated carbon was investigated. Experiment was performed in batch adsorption system. Obtained results were analysed in order to determine best adsorption isotherm fit.

According to results (correlation coefficient  $R^2=0.984$ ), mechanism of interaction between naproxen and commercial activated charcoal is best explained by Langmiur adsorption isotherm. Results shown in paper indicate that removal efficiency of NPX is satisfactory.

The main disadvantages of this adsorption process are operating costs such as recycling, thermal treatment or final disposal of activated carbon.

## LITERATURE

- [1] Geissena, V., Molb, H., Klumppc, E., Umlaufd, G., Nadale, M., Ploega, M., E.A.T.M. van de Zeea, S., Ritsema, C.J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*, 3 (2015), 57-65.
- [2] Rakić, V., Rac, V., Krmar M., Otman, O., Auroux, A. The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons. *Journal of Hazardous Materials*, 282 (2015), 141-149.
- [3] Gavrilescu, M., Demnerova, K., Aamand, J., Agathos, S., Fava, F. Emerging pollutants in the environment: present and future challenges in biomonitoring, ecological risks and bioremediation. *New Biotechnology*, 32(1) (2015), 147-156.
- [4] Qurie, M., Khamis, M., Malek, F., Nir, S., BufoJihad Abbadi, S.B., Scrano, L., Karaman, R. Stability and Removal of Naproxen and Its Metabolite by Advanced Membrane Wastewater Treatment Plant and Micelle–Clay Complex. *CLEAN-Soil, Air, Water*, 42(5) (2014), 594-600.
- [5] Ziylan, A., Ince, N.H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*, 187 (2011), 24-36.
- [6] Domínguez, J.D., González, T., Palo, P., Cuerda-Correa, E.M. Removal of common pharmaceuticals present in surface waters by Amberlite XAD-7 acrylic-ester-resin: Influence of pH and presence of other drugs. *Desalination*, 269 (2011), 231-238.
- [7] Maneerung, T., Liew J., Dai Y., Kawi, S., Chong C., Wang C. Activated carbon derived from carbon residue from biomass gasification and its application for dye adsorption: Kinetics, isotherms and thermodynamic studies. *Bioresource Technology*, 200 (2016), 350-359.
- [8] Coimbra, R.N., Calisto, V., Ferreira, C.I.A., Esteves, V.I., Otero, M. Removal of pharmaceuticals from municipal wastewater by adsorption onto pyrolyzed pulp mill sludge. *Arabian*



Journal of Chemistry, (2015), In Press.

[9] Chang, E.E., Wan, J.C., Kim, H., Liang, C.H., Dai, Y.D., Chiang, P.C. Adsorption of Selected Pharmaceutical Compounds onto Activated Carbon in Dilute Aqueous Solutions Exemplified by Acetaminophen, Diclofenac, and Sulfamethoxazole, The Scientific World Journal, (2015), 1-11.

[10] Nama, S.W., Choi, D.J., Kimb, S.K., Her, N., Zoha, K.D. Adsorption characteristics of selected hydrophilic and hydrophobic micropollutants in water using activated carbon micropollutants in water using activated carbon. Journal of Hazardous Materials, 270 (2014), 144-152.

## MEASUREMENT AND ANALYSIS OF NATURAL UV LIGHT

Professional paper

Vesna Petrović\*, Borislav Simendić

Higher Technical School of Professional Studies in Novi Sad, Školska 1, Serbia

petrovic.v@vtsns.edu.rs, simendic@vtsns.edu.rs,

Adverse effects of UV light on living organisms, although known since the nineteenth century, only with the discovery of the reduction in thickness of the ozone layer over the Antarctic and the emergence of the ozone hole in the 80-ies of the last century, drew worldwide attention to UV light as an environmental problem.

The paper presents the results of measurements of all three types of natural UV light (UV-A, UV-B and UV-C) in the village of Stanisic, Sombor municipality. The measurement lasted three times in seven days, at 10h, 14h and 18h each lasting three minutes and was conducted on both the concrete and grass surfaces. The results point to several important conclusions: UV-C component was not present in any measurement, the intensity of UV-B component was an order of magnitude less than the intensity of UV-A component and it has been shown that the surface has no significant impact on the intensity of UV light.

Key words: UV light, ozone hole, UV components

### INTRODUCTION

Ultraviolet (UV) irradiance is a part of the electromagnetic light spectrum in the wavelength range of 100 to 400 nm. The sun emits UV light and it is essential in the formation and evolution of the living world, due to its role in various biochemical processes in the cells of living beings. Wildlife throughout evolution adjusts levels and spectra of solar UV irradiance in their habitat - climate [1-3].

Although the harmful effects of UV irradiance on living organisms were known in the 19th century, UV irradiance caused general media attention only in the 80s of the last century, with the discovery of a reduced thickness of the ozone layer over Antarctic and the emergence of "ozone holes". Ozone ( $O_3$ ) is an unstable gas, which in the higher layers of the atmosphere acts as a light absorber which is particularly important in the absorption of UV-C irradiance. The intensity of solar light that reaches the Earth's surface in the UV bands, is visible and infrared light directly depends on the thickness of the ozone layer. Any change in their irradiance has consequences on the global climate, the biosphere and biota, and consequently to human health. [1,2].

With the development of science and technology comes the development of artificial light sources based on gas discharge and to their wider application in daily life or for special purposes. Artificial sources of UV irradiance include: incandescent lamps, fluorescent lamps, UV LED lamps, halogen lamps and UV lasers. The basic material of the low-pressure UV lamps is mercury, but for the specific purpose lamp it is enriched with gallium, indium, iron and combinations. This affects the exact composition of the spectrum lamp [5,6]. In the industry, special UV lamps, having primarily UV-A and UV-B irradiance, are used in the press for making printed circuit boards and for printing on CDs. Short-wave UV-C irradiance is used to sterilize water and air. Sources of UV-B irradiance, sun lamps and fluorescent tubes UV-B region, are widely used in biology, medicine, and cosmetics. Powerful halogen lamps, which are also a source of intense UV irradiance, are used in cosmetics and for dermatological purposes. In recent decades, like fashion or as a preparation for the summer holidays, more and more people resort to artificial tanning in the beauty salons - solariums. Many

studies point to the adverse effects of artificial UV irradiance, especially for people with sensitive skin, and exposure to this artificial sources of UV irradiance for cosmetic purposes is not recommended [3,4].

Unfortunately, the adverse effects that occur as a result of excessive exposure to UV irradiance are not immediate and visible instantly, but are accumulated in the body and manifest years later, when damage already exists. As the UV light is invisible to human eye and imperceptible to other human senses, people alone are not able to assess their level of exposure to UV irradiance. Therefore, it is necessary to increase awareness and educate the population about the harmful effects of UV light and the protective measures [1,4].

## TYPES OF ULTRAVIOLET LIGHT AND THEIR EFFECTS

The effects of solar light on the human, but also to every other living organism, depend on the wavelength, intensity and exposure time, the fact of light, as well as the ability of each organism to defend itself from the harmful effects.

### The basic division of UV light

The division of UV is performed via multiple criteria depending on the facts and effects manifest. There are four divisions [1-4] :

1. As defined by the CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) UV light is divided into three areas, namely
  - UV-C irradiance ( $\lambda=100 - 280$  nm),
  - UV-B irradiance ( $\lambda=280 - 315$  nm),
  - UV-A irradiance ( $\lambda=315 - 400$  nm).
2. According to the chemical action of the parts:
  - Light that participates in the synthesis of ozone ( $\lambda=175 - 220$  nm),
  - Light which has a germicidal action ( $\lambda=220 - 300$  nm),
  - Light with has a erythema action ( $\lambda=280 - 320$  nm).
3. According spectroscopy UV irradiance is divided into:
  - Away or vacuum UV irradiance ( $\lambda=200 - 300$  nm),
  - Near UV irradiance ( $\lambda=300 - 400$  nm).
4. According to the biological effects of UV, UV irradiance is divided into three main areas:
  - UV-C irradiance (100-290 nm) light has the shortest wavelength, or the largest energy and absorbs all cell components, including nucleic acids, and it acts directly on the genetic material and can cause cell death. However, the sun's UV-C irradiance is completely absorbed by the ozone layer because it participates in the photochemical reaction of ozone synthesis, so it cannot threaten the living world on Earth. Photochemical reaction is carried out in two phases:
    - In the first stage under the influence of light comes to breaking of oxygen molecules into atoms:
 
$$\text{O}_2 + E_1(5,13 \text{ eV}) \rightarrow \text{O} + \text{O}$$
    - o in the second stage ozone molecules are then formed when one of the separated oxygen atom combines with an oxygen molecule
 
$$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3$$

Part of the spectrum of UV-C light wavelengths from 260-290nm has a bactericidal effect and is used for sterilization of air and water.

- UV-B irradiance (290-320 nm) is mainly absorbed by the atmosphere and therefore there is a little of it present in the solar light that reaches the Earth's surface (only 2%). However, this part of the UV light in a living organism is

responsible for the largest number of changes - burns, mutations, formation of free radicals, premature ageing, carcinogenesis, and represents a significant factor in the development of cataracts of the eye.

- UV-A irradiance (320-400 nm) penetrates deeper into the skin than UV-B light, its effect is cumulative and is manifested much later after exposure to the sun. It is primarily responsible for the synthesis of vitamin D from its pro-vitamin, but also for the formation of free radicals at high intensities of light. The effect of UV-A irradiance can in no way be perceived and was, therefore, believed to be harmless to the organism for a long time. This opinion was refuted after trials had been carried out in the last twenty years.

### Side effects caused by UV irradiance

The energy of natural UV irradiance of wavelengths below 315 nm is sufficient to decompose the chemical bonds in molecules of the skin and eyes, thus causing serious biological damage. Diseases that are directly related to exposure to UV irradiance are [1-4]:

**Burns (erythema)** are the most common reactions and the first response of the skin to the effects of UV irradiance due to excessive exposure. Formed after a series of photochemical reactions caused by the absorption of a photon manifested by redness of the skin caused by inflammatory processes. The effect of UV irradiance on the appearance of erythema is the largest in the field of UV-B spectrum at  $\lambda = 297$  nm and decreases towards the border with UV-A irradiance. UV-A irradiance causes substantially less erythema.

**Photodermatosis** (sun allergies) are diseases of the skin due to the effects of UV irradiance. This term does not refer to the changes in skin cancer caused by UV irradiance. Causes of Photodermatosis can be: disorders of metabolic processes, drugs or chemicals, idiopathic diseases and illnesses worsened by existing UV irradiance.

**Photo sensitivity** is an unusual reaction of the organism to the effect of solar irradiance in the presence of certain substances. Basically these are the photochemical reactions in which energy is transmitted from a molecule, which has absorbed light, to another molecule. Causes of photosensitivity can be exogenous (drugs, food, perfumes and cosmetics) or endogenous (abnormal metabolites, as well as the normal ingredients) substances, exposed to seemingly harmless UV-A irradiance. Photo sensitization of skin is manifested by the appearance of itching, blistering, swelling, increased pigmentation and unexpectedly severe burns.

Ageing is a natural process, and each individual is subject to it from birth. Ageing of skin can be natural or premature. Natural ageing is genetic prerequisite and the premature ageing is the result of continued adverse effects of external factors. UV irradiance is the the most aggressive primarily to the skin, which is why the changes caused by it are referred to as photo-ageing. It is believed that exposure to UV-A irradiance triggers oxidation and results in the formation of free radicals that cause, among other things, ageing as well.

**Damage to the immune system** - UV-B irradiance causes prevention of the ejection of substances that are naturally launched and so blocks the cellular immunity. It prevents micro-organisms elimination from lymph tissue and prevents the rejection of the modified cells of the epidermal cells of the tumor.

**Effects on the eyes** - although protected by their position from the direct solar radiations, reflected light can lead to significant exposure. The largest part of UV-B irradiance is absorbed by the lens of the eye, causing damage in these parts of the eye. UV-A irradiance has a greater penetrability and causes damage in the bottom of the eye. Overall, UV irradiance leads to photokeratitis and photo conjunctivitis as acute diseases, which last up to several days. However, the cumulative effect is reflected in the development of cataracts and malignant lesions of the skin around the eyes.

### ACTIVE SPECTRUM OF UV IRRADIANCE

UV spectrum, which shows the dependence of the biological effects of the wavelength of the spectrum, is called the active spectrum of UV light, and in Figure 1 it is represented by curve  $B(\lambda)$ . It is obvious that its value is 1 for all wavelengths below 298 nm, which means that the light of these wavelengths has harmful biological effects, respectively, that will certainly cause some consequences. In addition, for wavelengths above 325 nm its value is very close to zero, which means that the light of these wavelengths has no harmful effect. Taking into account that only part of the UV light reaches the Earth's surface, the curve  $F(\lambda)$  in Figure 1, you can get a realistic range of *biologically active spectrum* -  $BA(\lambda)$ . It is calculated as the product of the active spectrum and the spectrum of solar UV irradiance that reaches the Earth [1,7,8]:

$$BA(\lambda) = B(\lambda) \cdot F(\lambda) \quad (1)$$

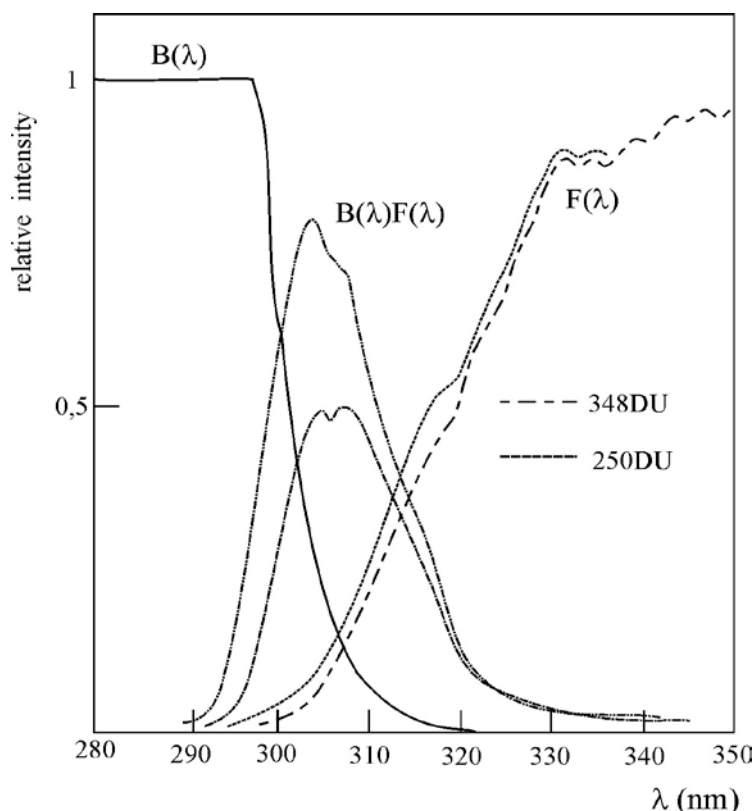


Figure 1 Active spectrum of UV irradiance

Here it is important to emphasize that the spectrum of solar UV irradiance that reaches the earth depends on the thickness of the ozone layer and Figure 1 shows two spectra of a thickness of 250 and 350 DU<sup>9</sup> (DU is a unit expressing the thickness of the ozone layer).

Precisely because of the above, the maximum range of the biologically active is in the range of 300-305 nm, or in the field of UV-B irradiance. Where exactly it will contain the maximum depends on the thickness of the ozone layer, as a lesser thickness corresponds to a higher intensity of UV irradiance which causes a shift of the maximum to smaller wavelengths. So that  $BA(\lambda)$  represents a range of difficulties because in addition to a spectrum of light sources to account for the biological effects of this light [1,7,8].

In practice, more units are used to express the intensity of light. The physical unit for the intensity

<sup>9</sup> One Dobson unit is defined as the number of molecules of ozone that is required to form a layer around the earth pure ozone thickness of 0.01 mm, at a temperature of 0°C and normal atmospheric pressure.

of light in the range of wavelengths ( $\lambda$ ,  $\lambda + d\lambda$ ) expressed in  $\text{W/m}^2$  and is obtained by integrating equation 1 at wavelengths in the range of 280-400 nm, i.e. an area under the curve  $BA(\lambda)$ :

$$I_U = \int_{280}^{400} B(\lambda) \cdot F(\lambda) d\lambda \quad (2)$$

Units of UV light, which is known to the general public are called UV indices. This unit is formed by taking into account the range of biological effects and matches its values from 1 to 10. Thus, the light intensity of  $25 \text{ mW/m}^2$  UV index corresponds to the value of 1, while the light intensity of  $250 \text{ mW/m}^2$  corresponds to the value of the UV Index 10th. In Table 1, the data division of UV light on the scale and intensity.

Table 1 Classification of UV irradiance on the scale and intensity of UV irradiance

UV INDEX	Level of light
0-2	Low level
3-5	Middle level
6-7	High level
8-10	Very high level
>10	Extremely high level

## MEASUREMENT RESULTS AND DISCUSSION

The measurement of solar UV irradiance was carried out in the schoolyard of the village Stanisic, Sombor municipality, for seven days (07.09. - 13.09.2015) three times a day (at  $10^{00}$ ,  $14^{00}$  and  $18^{00}$ ). All measurements were carried out on the grass and concrete, in order to assess the possible effect of the substrate, a measurements lasted all 3 minutes for each component individually UV irradiance (UV-A, UV-B, UV-C). The exception was Thursday, when it was rainy and cloudy, and the measurement was performed in a time span of 1 minute. The results of measurements are given in Tables 2 and 3.

The instrument used for this measurement is UV meter VLX-3W, Wilber Lourmant manufacturers from France, which has three sensors for measuring each component individually. The sensors tops of the sensitivity is at 365 nm, 312 nm and 254 nm, respectively.

Analyzing the results of measurements of UV light, the first thing it faces is that no single measurement registered UV-C irradiance, regardless of whether it was measured on grass or concrete. In addition, intensity UV-A irradiance, in all the measurements, an order of magnitude higher than the UV-B irradiance, wherein the UV-B irradiance was been registered in a number of measurement at 18h. The lowest measurement values of all components were registered on Thursday when, as noted, there was cloudy and rainy weather.

Monitoring the intensity of UV-B irradiance in the entire range of wavelengths, due to the Earth's surface proved to be very important, because of the adverse effects. Therefore, systematical monitoring of the radiation in Canada, Australia and many European countries and many others in the world is done [9]. Such tests are carried out on the territory of Vojvodina and pointed to the increase in UVB radiation by 3.7% for a decade [10].

Following the method of calculating the appropriate UV indices [11] are obtained from the value 8 (for the intensity of light of  $0.2 \text{ mW/cm}^2$ ) to just above 0 (for the intensities of the light of  $0.001 \text{ mW/cm}^2$ ). The values obtained are completely in line with the values that the Hydrometeorological Institute published as usual for this geographical area and weather conditions.

Table 2 Intensity of UV irradiance measured on a concrete base

	Intensity of irradiance [mW/cm <sup>2</sup> ]								
	10h			14h			18h		
	UV-A	UV-B	UV-C	UV-A	UV-B	UV-C	UV-A	UV-B	UV-C
Monday	0.202	0.016	/	0.099	0.015	/	0.033	0.001	/
Tuesday	0.164	0.009	/	0.172	0.018	/	0.027	0.001	/
Wednesday	0.160	0.013	/	0.256	0.021	/	0.025	0.001	/
Thursday	0.007	0.001	/	0.007	0.001	/	0.003	/	/
Friday	0.020	0.002	/	0.034	0.004	/	0.001	/	/
Saturday	0.155	0.017	/	0.095	0.013	/	0.011	/	/
Sunday	0.176	0.016	/	0.178	0.019	/	0.021	/	/

Table 3 Intensity of UV irradiance measured on grass

	Intensity of irradiance [mW/cm <sup>2</sup> ]								
	10h			14h			18h		
	UV-A	UV-B	UV-C	UV-A	UV-B	UV-C	UV-A	UV-B	UV-C
Monday	0.201	0.001	/	0.153	0.015	/	0.014	0.001	/
Tuesday	0.139	0.012	/	0.228	0.016	/	0.031	/	/
Wednesday	0.184	0.014	/	0.222	0.019	/	0.013	/	/
Thursday	0.007	/	/	0.006	/	/	0.002	/	/
Friday	0.019	/	/	0.031	0.004	/	0.001	/	/
Saturday	0.150	0.013	/	0.092	0.013	/	0.084	/	/
Sunday	0.154	0.014	/	0.167	0.019	/	0.018	/	/

## CONCLUSION

Ultraviolet light has drawn particular attention of the general and scientific public in last few decades. The reason for this is the discovery of reduction in thickness of the ozone layer over the Arctic, and in particular the emergence of "ozone hole". So that in modern life it has become a practice to measure the thickness of the ozone layer and the intensity of UV irradiance that reaches the Earth's surface.

Checkup of the intensity of solar UV light was carried out in the schoolyard of the village Stanišić Sombor municipality from 07.09.- 13.09.2015. The measurement was carried out three times a day, at 10, 14 and 18 hours. The measurement results indicate several facts:

1. UV-C irradiance is not registered, which means that the thickness of the ozone layer above is thick enough that it completely absorbs it
2. In a number of measurements in the afternoon UV-B irradiance was not registered, and when it was registered its intensity was very low
3. Significant deviations in the intensity of UV irradiance were not registered by measuring on the concrete and grass courts.

## REFERENCES

- [1] Mijatović Z., Čonkić Lj., Miljković S.: UV-zračenje, izvori, osobine, efekti, zaštita, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad (2002) p. 17.
- [2] ICNIRP: "On guidelines on limits of exposure to ultraviolet light of wavelength between 100

- nm and 400 nm (incoherent optical light)“, Health Physics 87 (2) (2004) 171-186,
- [3] \*\*\* “Light Protection Standard - Occupational Exposure to Ultraviolet Light”, ARPANSA.
- [4] Fernández-García E.: “Skin protection against UV light by dietary antioxidants”, Food Funct. Sep; 5(9) (2014) 1994-2003.
- [5] <http://www.lamptech.de/en-lamps/uv-lamps> (28.12.2014).
- [6] <http://www.uv-groebel.com/products/uv-light-sources> (28.12.2014)
- [7] Madronich, S., Flocke, S.: Theoretical estimation of biological effective UV light at earth's surface, in solar ultraviolet Light, edited by Zerefos, C.S. and Bais, A.F SpringerVerlag Berlin(1997) p. 28.
- [8] Fioletov V.E.; Kerr J.B.; Wordle D.I.; The relationship between total ozone and spectral UV irradiance and its use for deriving total ozone from UV measurements, Geophys. Res. Lett. 24 (1997) 2977-3000.
- [9] Tarasick, D.V., Fioletov V.E., Wardle D.I., Kerr J.B., McArthur L.J.B., McLinden C.A., Climatology and trends of surface UV radiation, Atmosphere-Ocean 41, 2(2003) pp.121-138.
- [10] Malinovic-Milicevic S., Mihailovic D.T., Lalic B., Dreskovic N.: Thermal environment and UV-B radiation indices in the Vojvodina region, Serbia, Climate Research, Volume 57, Number 2,(2013) pp. 111-121.
- [11] [http://meteo.lcd.lu/uvi\\_calculator/02-UVI-Calculations-2-7.PDF](http://meteo.lcd.lu/uvi_calculator/02-UVI-Calculations-2-7.PDF) (17.08.2016)



## METODE EKSTRAKCIJE UKUPNIH NAFTNIH UGLJOVODONIKA IZ ZEMLJIŠTA

**Naučni rad**

Duška Jokić<sup>1\*</sup>, Tatjana Cvijanović<sup>1</sup>, Pero Dugić<sup>2</sup>, Tatjana Botić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Poljoprivredni institut RS, Knjaza Miloša 17, Banja Luka, dukijokic85@gmail.com

<sup>2</sup>Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjoj Luci, Vojvode Stepe Stepanovića 73, Banja Luka

Poljoprivredno i industrijsko zemljište na pojedinim mjestima, kao što je blizina saobraćajnica, benzinskih stanica, gradilišta i servisnih radionica za motorna vozila potencijalno je ugroženo od zagađenja naftnim ugljovodonicima. Za određivanje sastava i količine ugljovodonika adsorbovanih na zemljištu, prvi korak je njihova desorpcija, odnosno ekstrakcija iz kontaminiranih uzoraka.

Za ekstrahovanje ukupnih naftnih ugljovodonika adsorbovanih na zemljištu, korišćene su tri metode: ekstrakcija po Soxhlet-u, ultrazvučna ekstrakcija i ekstrakcija mehaničkim mućkanjem.

Efikasnost ovih metoda ispitana je na seriji modelnih uzoraka dobijenih miješanjem određene količine dizel goriva sa nekontaminiranim suvim zemljištem. Obogaćivanje uzoraka zemljišta je vršeno na šest različitih nivoa koncentracije. Kao ekstrakciono sredstvo za sve tri metode korišćen je heksan.

Određivanje sadržaja ekstrahovanih ukupnih naftnih ugljovodonika izvršeno je na gasnom hromatografu sa plameno – jonizacionim detektorom (GC-FID).

Na osnovu modelnih uzoraka izvršena je ocjena primjenljivosti odabranog rastvarača i metode ekstrakcije za ispitivanje realnih uzoraka zemljišta kontaminiranih naftnim ugljovodonicima.

Rezultati su pokazali da je metoda Soxhlet ekstrakcije imala najveću efikasnost pri ekstrakciji ukupnih naftnih ugljovodonika iz zemljišta u poređenju sa druge dvije metode.

**Ključne riječi:** Ukupni naftni ugljovodonici; Soxhlet ekstrakcija; ultrazvučna ekstrakcija; ekstrakcija mehaničkim mućkanjem.

### UVOD

Ukupni naftni ugljovodonici (TPH) se definišu kao grupa hemijskih jedinjenja koji izvorno potiču iz sirove nafte [1]. TPH je smješa ugljovodonika i drugih hemijskih jedinjenja koja pored ugljenika i vodonika sadrže manje količine sumpora, azota i kiseonika.

Ukupni naftni ugljovodonici (Total Petroleum Hydrocarbons – TPH), prisutni su u svim naftnim proizvodima i toksični su za čovjeka, biljni i životinjski svijet, te su potencijalni zagađivači životne sredine. Do zagađenja životne sredine naftnim proizvodima dolazi antropogenom djelatnošću pri eksploataciji, preradi, transportu, skladištenju, korišćenju nafte, ali i pri akcidentnim izlivanjima. Do zagađenja, takođe, može doći i prirodnom aktivnošću [2]. Poljoprivredno i industrijsko zemljište na pojedinim mjestima, kao što je blizina saobraćajnica, benzinskih stanica, gradilišta i servisnih radionica za motorna vozila potencijalno je ugroženo od zagađenja naftnim ugljovodonicima. Nafta i derivati nafte se različito ponašaju kada se nađu na površini zemljišta. Na kretanje nafte i njenih derivata kroz zemljište utiču i karakteristike samog zemljišta, klima, vegetacija i prisutna mikroflora. Dospijevanjem nafte na površinu zemljišta dolazi do narušavanja strukture zemljišta, zatvaranja pora i sljepljivanja čestica [3].

Naftni zagađivači se ne razlažu brzo te mogu da ostanu u zemljištu, sedimentima i vodi duži vremenski period. Zbog njihovog prisustva u životnoj sredini može doći do oštećenja ozona u

stratosferi, globalnog zagrijavanja i efekta staklene bašte [4].

Kako bi se mogao pratiti nivo zagađenja životne sredine sa TPH, razvijene su brojne analitičke metode za određivanje njihovog prisustva i koncentracije u različitim uzorcima. Za određivanje sastava i količine ugljovodonika adsorbovanih na zemljištu, prvi korak je njihova desorpcija, odnosno ekstrakcija iz kontaminiranog zemljišta, tj. ekstrakcija čvrsto-tečno. Ekstrakcija čvrsto-tečno je difuziona operacija u toku koje jedna ili više komponenata, na bazi bolje rastvorljivosti, iz čvrstog poroznog materijala prelaze u tečni rastvarač [5].

Faktori koji najviše utiču na brzinu ekstrakcije čvrsto-tečno: veličina čestice, rastvarač, temperatura. Smanjenjem veličina čestica povećava se njihova specifična površina, odnosno međufazna površina čvrsto-tečno, što utiče na povećanje brzine ekstrakcije. Rastvarač koji se bira mora imati relativno visoku selektivnost, a njegova viskoznost trebalo bi da bude dovoljno niska da bi se obezbijedila potrebna cirkulacija unutar sistema čvrsto-tečno. U većini slučajeva, rastvorljivost analita povećava se s porastom temperature, što utiče na porast brzine ekstrakcije u sistemu čvrsto-tečno. Takođe, koeficijent difuzije analita povećava se s porastom temperature, pri čemu se isto povećava brzina ekstrakcije [5].

Različiti rastvarači imaju različitu ekstrakcionu efikasnost, što znači da se pri ekstrakciji istog uzorka na isti način sa dva različita rastvarača mogu dobiti različiti rezultati. Izbor rastvarača zavisi od mnogih faktora kao što su efikasnost ekstrakcije, toksičnost, dostupnost, kvalitet, cijena i sl [6]. Rastvarači koji se najčešće koriste za ekstrakciju TPH iz zemljišta su: dihlormetan (DCM), mješavine DCM/metanol (1:1), DCM/aceton (1:1), heksan, heksan/aceton (1:1), pentan/aceton (1:1) i razni alkoholi (metanol i izopropanol) [7].

Postoji veliki broj metoda ekstrakcije TPH iz uzoraka zemljišta. Alinnor et al. (2014) sprovedli su ekstrakciju uzoraka dihlormetanom na mehaničkoj mućkalici 5-6 h na sobnoj temperaturi. Kvantifikacija TPH je sprovedena na GC-FID [8]. Okop (2010) je ekstrakciju nafnih ugljovodonika iz zemljišta sproveo koristeći Soxhlet metodu, a kao rastvarač upotrebljavao je dihlormetan [9]. Okop and Ekpo (2012) takođe su koristili dihlormetan za ekstrakciju TPH koristeći metodu ekstrakcije po Soxhletu (kvantifikacija na GC/FID) [4]. Pinedo et al. (2012) predstavili su razvoj analitičke metode za karakterizaciju frakcija TPH. Cilj istraživanja bio je da se procjene rizici za ljudsko zdravlje i životnu sredinu, a uzorci su uzeti u španskom gradu Santander. Za ekstrakciju uzoraka je korišćena mješavina rastvarača aceton/heptan na mehaničkoj mućkalici (kvantifikacija na GC/FID) [10].

Richter et al. (2004) su utvrdili sadržaj zagađivača u uzorcima zemljišta koristeći heksan za ekstrakciju (kod kvantifikacije jedinjenja na GC/FID-u) [11]. Rauckyte et al. (2010) su heksanom ekstrahovali TPH i ulja i masti iz uzoraka zemljišta kontaminiranih naftom [12].

U radu The Simultaneous Analysis of BTEX and TPH in Soil by GC-FID after Ultra-Sonation H. S. Shin† and O. S. Kwon\* (2000) poredili su tri različite metode ekstrakcije: Soxhlet ekstrakciju, ekstrakciju mehaničkim mućkanjem i ekstrakciju ultrazvukom [13]. Schwab et al. (1999) sprovedli su istraživanja na različitim tipovima zemljišta kontaminiranog dizel gorivom poredeći Soxhlet ekstrakciju u odnosu na ekstrakciju mehaničkim mućkanjem koristeći različite rastvarače, vrijeme mućkanja i mase zemljišta [14].

Ekstrakcija po Soxhletu (EPA Method SW-846 3540) najčešće se koristi za poluisparljiva jedinjenja i veoma je efikasan proces. Rastvarač se zagrijava i recirkuliše kroz uzorak zemljišta neprekidno 16-24 sata. Ovaj metod generiše relativno veliki obim ekstrakta koji treba kasnije koncentrisati. Zbog toga je ovaj metod prikladniji za poluisparljiva nego za isparljiva jedinjenja [6].

Ekstrakcija ultrazvukom (EPA Method SW-846 3550) može takođe da se koristi za poluisparljiva jedinjenja. Metoda obuhvata korišćenje ultrazvučnih talasa da se poboljša prelazak analita iz uzorka u rastvarač. Ekstrakcija ultrazvukom je brža tehnika od ekstrakcije po Soxhletu i zahtijeva manje rastvarača [6].

Najjednostavniji metod za izdvajanje poluisparljivih jedinjenja iz zemljišta je mućkanje ili snažno mehaničko miješanje uzorka sa rastvaračem. Dodavanjem desikanta u zemljište/mješavinu

rastvarača može pomoći da se razbije zemljište i poveća površina. Ekstrakt može da se analizira direktno. Jednostavno mućkanje je brzo što ga čini odličnom ekstrakcionom tehnikom. Međutim, efikasnost ekstrakcije može da varira zavisno od tipa uzorka zemljišta [6].

Cilj ovog rada bio je da se ispita efikasnost tri metode ekstrakcije naftnih ugljovodonika iz zemljišta, i to: ekstrakcija po Soxhlet-u, ultrazvučna ekstrakcija i ekstrakcija mehaničkim mućkanjem. Razlog zašto smo odabrali baš ove tri metode jeste dostupnost aparature koja nam je potrebna za odrađivanje eksperimenta, jednostavnost njenog korišćenja, kao i na osnovu pregleda literature o sprovedenim istraživanjima iz ove oblasti.

Određivanje sadržaja ekstrahovanih ukupnih naftnih ugljovodonika iz zemljišta izvršeno je na gasnom hromatografu sa plameno-jonizacionim detektorom (GC-FID).

## MATERIJAL I METODE

U radu su upoređene tri metode desorpcije tj. ekstrakcije ukupnih naftnih ugljovodonika iz uzoraka zemljišta: Soxhlet ekstrakcija, ekstrakcija ultrazvukom i ekstrakcija mehaničkim mućkanjem. Efikasnost ovih metoda ispitana je na seriji modelnih uzoraka dobijenih miješanjem određene količine dizel goriva sa nekontaminiranim suvim zemljištem. Priprema uzoraka zemljišta izvršena je sa šest različitih nivoa koncentracije dizel goriva. Za sve tri metode ekstrakcije izvagano je 6 puta po 10 g nekontaminiranog suvog zemljišta i dodavano približno 8, 15, 20, 30, 40 i 50 mg dizel goriva. Kao ekstrakciono sredstvo za sve tri metode korišten je n-heksan koji je odabran nakon prethodno urađenih proba ekstrakcije sa različitim rastvaračima (n-heksan, cikloheksan, toluen, aceton, n-heksan/aceton (1:1) dihlormetan i toluen). Tom prilikom n-heksan i dihlormetan su pokazali približno istu najbolju ekstrakcionu moć, ali je za dalje istraživanje odabran n-heksan zbog visoke toksičnosti dihlormetana. Odabrani rastvarač n-heksan spada u zasićene rastvarače i ima najnižu otrovnost, od svih navedenih.

### METODA EKSTRAKCIJE PO SOXHLET-U

Efikasnost Soxhlet ekstrakcije ispitana je tako što je u čauru od filter papira izvagano šest puta po 10 g nekontaminiranog suvog zemljišta. Svaki uzorak zemljišta je nakon toga obogaćen različitom količinom dizel goriva ( $\approx$  8, 15, 20, 30, 40 i 50 mg) i preliven sa oko 150 mL n-heksana. Ekstrakcija je vršena kontinualno. Vrijeme ekstrakcije za svaki uzorak bilo je oko 12h. Za ekstrakciju je korišteno 150 ml n-heksana po uzorku. Ova zapremina se pokazala kao najoptimalnija nakon provedenih proba 100, 150 i 300 ml.

Nakon ekstrakcije, ekstrakt je uparen na vakuum uparivaču na temperaturi od 40 °C do 1 mL.

### METODA ULTRAZVUČNE EKSTRAKCIJE

U erlenmajer tikvicu zapremine 100 mL izvagano je 6 puta po 10 g nekontaminiranog suvog zemljišta. Svaki uzorak zemljišta je nakon toga obogaćen različitom količinom dizel goriva ( $\approx$  8, 15, 20, 30, 40 i 50 mg), te je preliven sa 10 mL n-heksana. Nakon toga vršena je ekstrakcija 3 puta, jednom 30 min i dva puta po 15 min. Nakon svake pojedine ekstrakcije izvršeno je dekantovanje ekstrakta u isti balon, a uzorku zemljišta koji je ostao u erlenmajru dodavane su nove porcije rastvarača od 10 mL. Ukupno vrijeme ekstrakcije bilo je 1h. Cjelokupni ekstrakt je uparen na vakuum uparivaču na temperaturi od 40 °C do 1 mL.

## METODA EKSTRAKCIJE MEHANIČKIM MUČKANJEM

U šest epruveta za centrifugu izvagano je po 10 g nekontaminiranog suvog zemljišta. Svaki uzorak zemljišta je nakon toga obogaćen različitom količinom dizel goriva ( $\approx 8, 15, 20, 30, 40$  i  $50$  mg), te je preliven sa 10 mL n-heksana nakon čega su uzorci intenzivno mućkani jedan sat na mućkalici. Nakon ekstrakcije uzorci su centrifugirani 5 min. na 3000 obrtaja, te je izdvojeni ekstrakt prebačen u balon od 50 mL. Isti postupak je ponovljen još dva puta, svaki put sa novom porcijom od 10 mL n-heksana. Ukupno vrijeme mućkanja bilo je tri sata. Cjelokupni ekstrakt je uparen na vakuum uparivaču na temperaturi od  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  do 1 mL.

## USLOVI HROMATOGRFSKOG ODREĐIVANJA NAFTNIH UGLJOVODONIKA

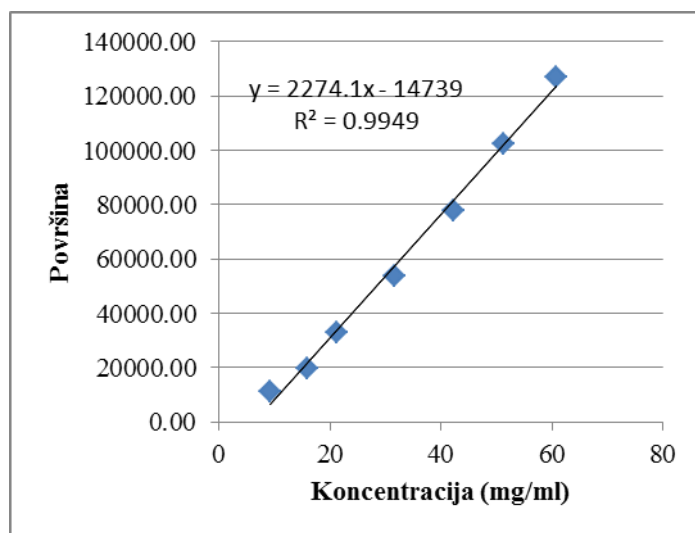
Određivanje sadržaja ekstrahovanih ukupnih naftnih ugljovodonika izvršeno je na gasnom hromatografu sa plameno-jonizacionim detektorom (GC-FID), Perkin Elmer Autosystem XL sa split/splitless injektorom. Korišćena je kapilarna kolona OV-101, 25m x 0,32 mm x 0,4  $\mu\text{m}$ . Temperatura peći je programirana od  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  (5 min.),  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . do  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  (10 min.), ukupno vrijeme programa 67 min. Za kvantifikaciju naftnih ugljovodonika injektovan je 1  $\mu\text{L}$  krajnjeg ekstrakta. Injektovanje je vršeno ručno u splitless režimu. Temperatura injektora je  $250^{\circ}\text{C}$ , a temperatura detektora  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Vodoni je korišćen kao noseći gas, pri pritisku od 8 psi (55,16 kPa). Obrada podataka je rađena u Microsoft Excel-u (verzija 2010).

## REZULTATI SA DISKUSIJOM

Kalibraciona kriva konstruisana je korišćenjem šest nivoa standardnih rastvora dizel goriva (u koncentracionom opsegu od  $\approx 8$ -60 mg/mL) pripremljenih u n-heksanu (slika 1).

Na osnovu vrijednosti odgovora detektora (response), dobijena je jednačina kalibracione krive ( $Y = 2274.1 X - 14739$ ) i koeficijent korelacije  $R^2 = 0,9949$ .

Na osnovu kalibracione krive određen je limit detekcije koji je iznosio 10,60 mg/mL.



Slika 1. Kalibraciona kriva za 6 nivoa koncentracije  
Figure 1. Calibration curve for six level of concentration

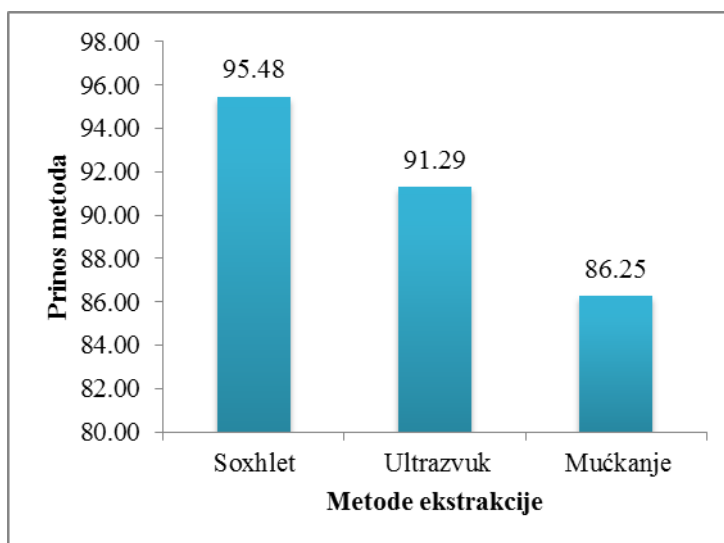
Na slici 2 prikazan je prosječan prinos (recovery %) metoda ekstrakcije, iz čega se jasno vidi da se

Soxhlet ekstrakcija pokazala kao najefikasnija sa prinosom ekstrakcije 95,48%. Prosječan prinos ekstrakcije za metodu ultrazvuka je 91,29%, a metodu mehaničkim mućkanjem 86,25%. Srednja vrijednost RSD iznosila je 17,38% za Soxhlet metodu, 23,32% za metodu ultrazvukom i 16,57% za metodu mehaničkim mućkanjem. Kod ekstrakcije ultrazvukom relativna standardna devijacija prelazi 20%, što je iznad preporučenih  $\leq 20\%$  [15].

H. S. Shin† and O. S. Kwon\* (2000) koji su takođe poredili ove tri metode ekstrakcije, pri čemu su koristili dihlormetan kao rastvarač, ustanovili su da je metod ekstrakcije sonifikacijom (ultrazvukom) za alifatične ugljovodonike efikasniji od Soxhlet i ekstrakcije mehaničkim mućkanjem. Dalja istraživanja su nastavili razvijajući metodu sonifikacije, pri čemu su poredili različite rastvarače (metanol, aceton, metilen hlorid, metanol/metilen hlorid (1:1) i aceton/metilen hlorid (1:1)), zapreminu rastvarača i vrijeme ekstrakcije. Kao najefikasniji rastvarač pokazao se aceton/metilen hlorid (1:1) koji je i sa 10 ml zapremine dovoljan za ekstrakciju TPH iz 20g zemljišta pri metodi ultrazvučne ekstrakcije [13].

U našem istraživanju korišćena je veća zapremina rastvarača pri Soxhlet ekstrakciji u odnosu na druge dvije metode, ali zbog same konstrukcije Soxhlet aparature i njegovog principa rada nije bilo moguće izvršiti ekstrakciju sa manjom zapreminom rastvarača.

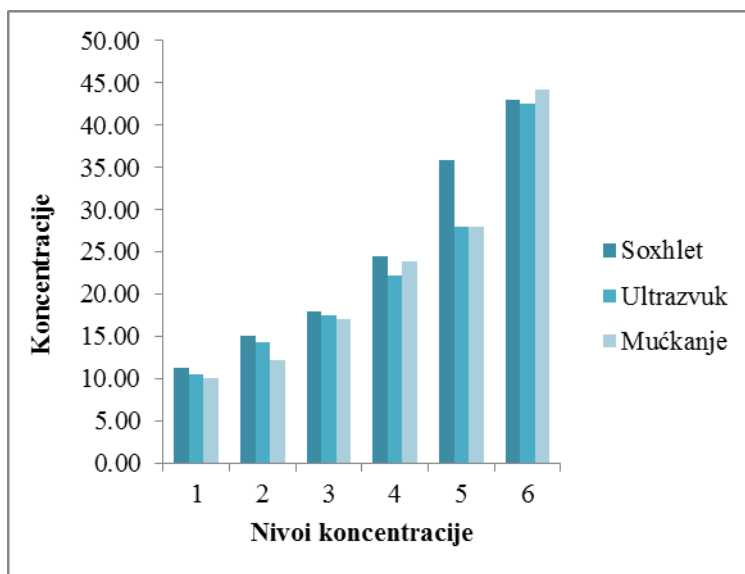
Schwab et al. (1999) testirali su rastvarače aceton i dihlormetan da bi ispitali efikasnost Soxhlet metode i metode mehaničkog mućkanja. I u tom istraživanju upotrebljavana je veća zapremina rastvarača (100 ml) za Soxhlet ekstrakciju, nego za ekstrakciju mehaničkim mućkanjem (10 ml). Mućkanjem 1g zemljišta sa 10 ml dihlormetana ili acetona ustanovljeno je da je efikasnost ove ekstrakcione metode ekvivalentna Soxhlet ekstrakciji za ukupne naftne ugljovodonike. Kada su koristili 3 ili 5 g zemljišta ekstrahovane koncentracije TPH iz zemljišta nakon mućkanja bile su značajno manje od onih iz Soxhleta [14].



Slika 2. Prinos metoda

Figure 2. Recovery (%)

Na slici3 prikazani su i svi pojedinačni rezultati analiza za sve tri metode ekstrakcije za svaki od nivoa zagađivanja zemljišta dizel gorivom ( $\approx 8, 15, 20, 30, 40$  i  $50$  mg).



Slika3. Prikaz dobijenih rezultata

Figure 3. Obtained results

I na ovom grafikonu takođe se može uočiti da je najveću efikasnost imala Soxhlet ekstrakcija, dok je iza njepo efikasnosti ekstrakcija ultrazvukom. Iz grafika na slici 3 vidi se da je najlošiju efikasnost imala ekstrakcija mehaničkim mućkanjem, sem kod najvišeg nivoa obogaćivanja (50 mg dizel goriva) gdje je imala najbolju efikasnost.

## ZAKLJUČAK

Koeficijent korelacije određivanja ukupnih naftnih ugljovodonika iznosio je 0,9949, što je dobro jer minimalna vrijednost korelacionog faktora mora biti  $\geq 0,99$  [4].

Nakon poređenja tri metode ekstrakcije (Soxhlet, ultrazvuk i mehaničko mućkanje) zemljišta zagađenog dizel gorivom, Soxhlet ekstrakcija se pokazala kao najefikasnija. U odnosu na druge dvije metode Soxhlet metoda je imala najbolje vrijednosti prosječnog prinosa ekstrakcije (recovery %) koji je iznosio 95,48%, dok je srednja vrijednost relativnog standardnog odstupanja (RSD) iznosila 17,38%, što je prihvatljivo jer je manje od gornje dozvoljene vrijednosti ( $\leq 20\%$  RSD) [4].

Soxhlet metoda sa n-heksanom kao rastvaračem pokazala se u našim uslovima kao najbolja metoda za ekstrakciju ugljovodonika iz zemljišta zagađenog dizel gorivom (naftnim ugljovodonicima), iako se pri toj metodi upotrebljava najviše rastvarača. Buduća istraživanja biće usmjerena na povećanje efikasnosti ekstrakcije i pripreme za analizu realnih uzoraka zemljišta uzetih iz životne sredine.

## LITERATURA

- [1] Agency for Toxic Substances and Disease Registry: TOXICOLOGICAL PROFILE FOR TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS (TPH), U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES Public Health Service, September 1999, Dostupno na: <https://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp123-p.pdf>

- [2] Beškovski P. V., Gojgić-Cvijović Đ. Gordana, Milić S. Jelena, Ilić V. Mila, Miletić B. S., Jovančičević S. B., Vrvic M. M.: Bioremedijacija zemljišta kontaminiranog naftom i naftnim derivatima: mikroorganizmi, putanje razgradnje, tehnologije, Hem. Ind. 66 (2)(2012) 275-289
- [3] Sokolović S., Sokolović Dunja, Đaković D.: Osnove ekološke analize nafte i gasne industrije, Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet tehničkih nauka, RTN Izdavaštvo, Vovi Sad, 2013, str. 233
- [4] Okop J. I., Ekpo C. S.: Determination of Total Hydrocarbon Content in Soil after Petroleum Spillage, Proceedings of the World Congress on Engineering, Vol. III, London, 2012, str.1-5.
- [5] Sovilj N. Milan: Difuzione operacije, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004, str. 193-194
- [6] Anonymous: Analysis of petroleum hydrocarbons in environmental media, Total Petroleum Hydrocarbon Criteria Working Group Series, vol. 1, 1998
- [7] Buddhadasa S.: Methodologies for the Analysis of Petroleum Hydrocarbons Extracted from Contaminated Soils, Victoria University of Technology, School of Life Sciences and Technology, p. 1-274, 2002
- [8] Alinnor I. J., Ogukwe C. E., Nwagbo N. C.: Characteristic Level of Total Petroleum Hydrocarbon in Soil and Groundwater of Oil Impacted Area in the Niger Delta Region, Journal of Environment and Earth Science, Vol. 4, No.23, Nigeria, p. 188-194, 2014
- [9] Okop J. I.: Development of methods for the analysis of petroleum contaminated soils, School of chemical engineering and analytical science, Faculty of Engineering and Physical Sciences, University of Manchester, p. 244, 2010
- [10] Pinedo, J., Ibanez R., Primo, O., Irabien A.: Hydrocarbons Analysis for Risk Assessment in Polluted Soils, The Italian Association of Chemical Engineering, vol. 28, Italy, 2012
- [11] Richert Maria, Rauckyte Teresa, Pawlak Z., Klamecki E.Barney: Total Petroleum Hydrocarbons (TPH), Oil/Grease (O/G) and Volatile Aromatic Fraction in contaminated soil samples, XIX-th ARC SEPARATORIA – Zloty Potok, Poland, p. 258-264, 2004
- [12] Rauckyte Teresa, Zak, S., Pawlak Z., Oloyede A.: Determination of oil and grease, total petroleum hydrocarbons and volatile aromatic compounds in soil and sediment samples, Journal of Environmental engineering and landscape management, p. 163-169, Lithuania, p. 163-169, 2010
- [13] Shin Ho-Sang, Kwon Oh-Seung: The Simultaneous Analysis of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, o,m,p-Xylenes and Total Petroleum Hydrocarbons in Soil by GC-FID after Ultra-Sonication, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 21, No. 11, p. 1101-1105, Seoul, Korea, 2000
- [14] A. P. SCHWAB, J. SU, S. WETZEL, S. PEKAREK, AND M. K. BANKS\*: Extraction of Petroleum Hydrocarbons from Soil by Mechanical Shaking, Environ. Sci. Technol., Purdue University, West Lafayette, Indiana, 1999, p. 1940-1945
- [15] ESS Laboratory, Division of Thielsch Engineering, Cranston, RI, SOP 60\_8100-mod Total Petroleum Hydrocarbons (SW846 Method 8100 modified/Conn ETPH) by GC/FID, 2008

## METHODS OF EXTRACTION TOTAL PETROLEUM HYDROCARBONS FROM SOIL

Duška Jokić<sup>1</sup> \*, Tatjana Cvijanović<sup>1</sup>, Pero Dugić<sup>2</sup>, Tatjana Botić<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Agricultural institute of Republic of Srpska, Knjaza Miloša 17, Banja Luka, dukijokic85@gmail.com

<sup>2</sup>Faculty of Technology, University of Banja Luka, Vojvode Stepe Stepanovića 73, Banja Luka

Agricultural and industrial soil in some places, such as places near roads, gas stations, construction sites and automobile repair workshops has potentially risk to be affected by contamination of petroleum hydrocarbons. To determine the composition and amount of hydrocarbons adsorbed on the soil, the first step is their desorption i.e. the extraction of contaminated samples.

For extraction of total petroleum hydrocarbons adsorbed on the soil were used 3 methods: extraction by Soxhlet, the ultrasonic extraction and extraction by mechanical shaking. The efficiency of these methods was tested on a series of model samples obtained by mixing a certain amount of diesel fuel with a dry non-contaminated soil. Enriching the soil samples was performed on six different concentration levels. N-hexane was used as the extracting solvent. Determination of extracted total petroleum hydrocarbons were performed on the gas chromatograph with the flame-ionization detector (GC-FID).

The assessment of the applicability of the selected solvent and extraction methods for testing of real soil samples contaminated by petroleum hydrocarbons was carried out based on the model samples. The results showed that Soxhlet extraction method has the most efficiency in extraction of total petroleum hydrocarbons compared with other two methods.

**Key words:** Total Petroleum Hydrocarbons, Soxhlet extraction, ultrasonic extraction, extraction by mechanical shaking



## PROCIJENJENE KOLIČINE NEEKOLOŠKIH FREONA INTALISANE U RASHLADNIM I KLIMA UREĐAJIMA U BOSNI I HERCEGOVINI

**Stručni rad**

Gordana Tica<sup>1</sup>, Azra Rogović-Grubić<sup>2</sup>, Petar Gvero<sup>1</sup>, Milovan Kotur<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Mašinski fakultet, Univerzitet Banja Luka, Republika Srpska, Bosna i Hercegovina

<sup>2</sup> Ministarstvo vanjskih poslova i ekonomskih odnosa, Bosna i Hercegovina, Sarajevo

U radu su navedene procijenjene količine starih neekoloških freona koje se još uvijek nalaze intalisane u rashladnim i klima uređajima u Bosni i Hercegovini. Od procijenjenih količina rashladnih i klima uređaja u Bosni i Hercegovini 50% istih koristi stare neekološke freone R – 22 i R – 12. Rashladni je sektor jedan od najvažnijih koji koriste supstance koje oštećuju ozonski omotač, koristeći se hloroflorougljenicima (CFC) kao najraširenijom radnom supstancijom, kao i hloroflorougljikovodonikom (HCFC). Rashladni je sektor jedinstven i po tome što se supstance koje oštećuju ozonski omotač (SOOO) ne koriste više u novim uređajima, nego za servisiranje postojeće opreme u toku radnog vijeka. Zato je trajno potrebno dobavljati znatne količine radnih supstanci.

Zbog velikih uticaja na razgradnju ozona neophodno je dovesti do efikasnijeg smanjenja emisije CFC i HCFC radnih supstanci u atmosferu. Znatna količina emisija supstanci koje oštećuju ozonski omotač mogla bi se spriječiti dobrom praksom prilikom dizajniranja, instaliranja, rada i servisiranja rashladnih i klima-uređaja, te njihova stavljanja izvan upotrebe tako da se spriječi namjerno i/ili nenamjerno ispuštanje radnih supstanci u atmosferu i istovremeno omogućiti upotreba rashladne opreme do kraja radnog vijeka.

Ključne riječi: radna supstanca, neekološki freoni.

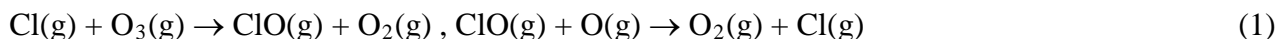
### UVOD

Freon je naziv za više vrsta gasova koji su se upotrebljavali ili se upotrebljavaju u rashladnim uređajima. Iako pogrešno, to ime se počelo upotrebljavati za skoro sve vrste rashladnih sredstava, bez obzira na hemijski sastav, pa se tako došlo i do apsurdne situacije da se freonom nazovu i neki gasovi poput ugljikovodika: metana, etana, propana itd. Freoni su fluorovi i hlorovi derivati metana i etana, gasovi iz porodice haloalkana, koji se koriste u rashladnoj tehnici kao rashladni medij. Skraćenice za najvažnije tipove freona su CFC (eng. prva slova za hlor – fluor – ugljik) ili HCFC (vodonik – hlor – fluor – ugljik). Najpoznatiji freoni su R – 12 i R – 22 koji su bili najvažniji u proizvodnji rashladnih uređaja. Freoni su netopivi u vodi, a prodiru visoko u stratosferu jer su inertni u hemijskim reakcijama. Freon je nezapaljiv gas bez boje, mirisa i ukusa i nije otrovan. To je dokazao Tomas Migli (Thomas Midgley) udišući taj gas i ispuhujući ga u otvoreni plamen svijeće. Za svoju svrhu, gas je ispunio sva očekivanja, a primjenu nije morao ni tražiti, jer je primjena našla njega. Do 1935. godine, pet godina od otkrića freona, prodato je preko osam miliona frižidera.

Nekoliko desetina godina nakon otkrića freona, otkrilo se koliko je on zapravo štetan za cijeli život na Zemlji, a to je znao u samom početku njegov istraživač - Thomas Midgley.

Ozon je altropska modifikacija kiseonika, koja je lakša od vazduha, nalazi se 15-20 km iznad Zemljine površine i čini sloj koji nas štiti od UV zraka. Bez njega bi izumro sav život na Zemlji. Freon je, kao i ozon, lakši od vazduha, što znači da će se popeti u atmosferu do ozona, tamo ostati i reagovati. Nakon što se jedna molekula freona, npr,  $\text{CCl}_3\text{F}(\text{g})$  popne do ozonskog sloja, biće izložena UV zracima što će dovesti do raspadanja molekule na  $\text{CCl}_2\text{F}(\text{g}) + \text{Cl}(\text{g})$ .

Dalje će te raspadnute molekule reagovati direktno s ozonom:



Iz ovoga se može zaključiti da jedna molekula freona može uništiti puno molekula ozona. Mjerenjima je ustanovljena činjenica da jedna molekula freona u atmosferi ostaje 50 do 100 godina što nas dovodi do zaključka da ćemo posljedice trpiti još dugo. Jedino dugoročno rješenje problema je istiskivanje freona iz upotrebe, tj, pronalazak ili korišćenje postojećih alternativa. Frižideri koji su postojali do tridesetih godina dvadesetog vijeka, kao rashladno sredstvo, koristili su otrovne gasove: amonijak ( $\text{NH}_3$ ), metilni hlorid ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) i sumporov dioksid ( $\text{SO}_2$ ). Nakon brojnih kobnih nezgoda uzrokovanih curenjem metilnog hlorida iz frižidera, ljudi su ih se počeli rješavati. Tu su tri poznate svjetske kompanije vidjele mogućnost za inovaciju i zaradu, pa su ujedinile snage usredotočene na otkrivanje manje opasne rashladne metode. Te su se kompanije zvale Frigidaire, DuPont i General Motors. Tomas Migli, pomoćnik Čarlsa Frenklina Keteringa (Charles Franklin Kettering) je 1928. godine izumio „čudesnu mješavinu“ sastavljenu od nekoliko različitih fluorohlorougljika (CFC) koju je nazvao freon.

U ovom radu su dati podaci vezani za istraživanja koja se odnose na korišćenje freona R – 12 i R – 22, koji su u rashladnoj tehnici imali veliku primjenu.

Freoni su se počeli koristiti od 1930. godine. Freon 12 ili R – 12 (dihlordifluormetan), hemijske oznake  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  je najčešće upotrebljavan gas CFC tipa, i nekada je bio osnovni gas u rashladnim sistemima, ali i kao sredstvo za čišćenje, pogonsko sredstvo u bocama pod pritiskom (razni sprejevi). Upotreba freona 12 je zabranjena protokolom iz Montreala 1987. godine zbog velikog uticaja na ozonski omotač. Freon 22 ili R – 22 (hlordifluormetan) oznake  $\text{CHClF}_2$  je sličan freonu R – 12, ali umjesto jednog atoma hlora ima atom vodonika. Vrlo se često upotrebljavao, a bio je i prva pogodna zamjena za R – 12, jer je njegov uticaj na omotač samo 10% uticaja R – 12. I on je danas izbačen iz upotrebe.

### PRIMJENA DOBRE PRAKSE

Primjena dobre prakse pri radu sa supstancama koje oštećuju ozonski omotač je skup pravila ponašanja, koji se bavi prije svega problematikom s kojom se u praksi susreću serviseri rashladnih i klimatizacijskih uređaja. Takođe je veoma koristan za poznavanje i korišćenje za vlasnike, operatere i proizvođače rashladnih i klimatizacijskih uređaja, te za sve one čiji se posao dotiče zaštite atmosfere od štetnog uticaja freona.

Primjeno dobre prakse obuhvata upute za ispravno ponašanje koji bi trebalo da dovedu do efikasnijeg smanjenja emisije radnih supstanci u atmosferu: CFC-a i HCFC-a zbog velikog uticaja na razgradnju ozona.

Primjena dobre prakse u oblasti rashladne tehnike uključuje aktivnosti kao što su:

- preventivno održavanje i kontrola rashladnih i klima-uređaja uz vođenje zapisnika,
- pravovremena zamjena dotrajale opreme,
- djelotvorni programi prikupljanja, obnove i opotrebe radnih sredstava,
- korišćenje zamjenskih radnih sredstava koja ne oštećuju ozonski omotač,
- sigurno rukovanje radnim sredstvima te rashladnim i klima-uređajima,
- odgovarajuće obrazovanje serviseri za rad s rashladnim i klima-uređajima.

## STANJE U BOSNI I HERCEGOVINI UZ PRIMJENU DOBRE PRAKSE

U Bosni i Hercegovini se sprovode kontinuirane kontrole i istraživanja, vezana za obaveze prema Montrealskom protokolu. Montrelaski protokol je sporazum, koji je donesen 1987. godine u kanadskom gradu Montreal, kojim se zemlje potpisnice obavezuju na smanjenje upotrebe freona za 50%. Montrealski protokol pooštren je sa dve revizije, i to 1990. u Londonu i 1992. u Kopenhagenu. Pomenutim revizijama je zatraženo da se do 2000. iz upotrebe potpuno izbace freoni, haloni i drugi halogenirani ugljikovodonici. Do danas je 150 zemalja potpisalo Montrealski protokol, a među njima i Bosna i Hercegovina.

Ovaj rad predstavlja skup sprovedenih istraživanja u Bosni i Hercegovini, te evidenciju dobivenih podataka u oblasti rashladne i klima tehnike. U Bosni i Hercegovini se podrazumijeva primjena dobre prakse nabrojanih stavki. Detaljnim uvidom u postojeću praksu, sprovedena su istaživanja u entitetima i napravljena evidencija postojećih uređaja koji sadrže u sebi neadekvatne, neekološke freone koje je neophodno izbaciti iz upotrebe.

U istaživanjima je najprije bilo neophodno odrediti koje su to količine uređaja koji u sebi sadrže freone, a koje treba izbaciti iz upotrebe.

Vezano za oblast primjene u rashladnoj tehnici istražene su i evidentirane količine održavane opreme u entitetima (Tabela 1). Potrebno je naglasiti da istraživanje sadrži i podatke koji se odnose i na Brčko Distrikt.

Tabela 1. Evidentirane količine održavanih rashladnih i klima – uređaja za sve entitete, (kom), [1].

Table 1. Recorded quantities maintained refrigeration and air conditioning for all entities, (kom), [1].

Entiteti/ Entitetes	Frižider/Fridge	Zamrzivač/Cooler	Klima uređaj/ Air conditioner
Republika Srpska/ Republic of Srpska	187500	187500	50000
Federacija BiH/ Federation B&H	350000	350000	125000
B i H/ Bosnia and Herzegovina	537000	537000	175000

Potom su proračunate količine starih – neekoloskih freona R-12 i R-22 koji se nalaze u rashladnim i klima – uređajima (Tabela 2).

Tabela 2. Evidentirane količine freona R – 12 i R – 22 koji se nalaze u rashladnim i klima uređajima, podaci za sve entitete, (kg), [1].

Table 2. The recorded amounts of Freon R – 12 and R – 22 contained in refrigeration and air conditioning, dates for all entities, (kg), [1].

Entiteti/ Entitetes	Količina freona koja se nalazi u uređaju, (kg)/ The amount of Freon which is located in the device, (kg)			
	Frižider/ Fridge	Zamrzivač/ Cooler	Klima – uređaji/ Air conditioner	Ukupno/ Total
	kom x 0,2 kg	kom x 0,3 kg	kom x 1 kg	
Republika Srpska/ Republic of Srpska	37500	56250	50000	143750
Federacija BiH/	70000	105000	125000	300000

Federation B&H				
B i H/ Bosnia and Herzegovina	107500	161250	175000	443750

Na osnovu istraživanja koja su sprovedena u entitetima Bosne i Hercegovine dobijeni su podaci o ukupnim količinama starih neekoloških freona R–12 i R–22 koji se nalaze u šankovima rashladnim vitrinama rashladnim ormarima rashladnim komorama u bolnicama stomatološkim ordinacijama kafićima slastičarnicama mesnicama pekarama pijacama radnim organizacijama prehrambenim prodavnicama hipermarketima i sl.

Tabela 3. Podaci o ukupnim količinama starih neekoloških freona R – 12 i R – 22 instalisanih na ostalim lokacijama, (kom), [1].

Table 3. Data on the total amounts of old polluting Freon R – 12 and R – 22 installed at other locations, (kom), [1].

Entitet/ Entitete	Rashladna Vitrina/ Cooling show case	Rashladni ormar/ Cooling cupboard	Šank/ Shanc	Rashladna Komora/ Cooling chamber
Republika Srpska/ Republic of Srpska	100000	100000	10000	5000
Federacija BiH/ Federation B&H	250000	250000	25000	10000
B i H/ Bosnia and Herzegovina	350000	350000	35000	15000

Količina starih freona koji se nalaze u gore pomenutim rashladnim uređajima je, prema slobodnoj procjeni, cc 30% od gore navedenih rashladnih uređaja.

Tabela 4. Količina freona u pojedinim uređajima, (kg), [1].

Table 4. The amount of Freon in some devices, (kg), [1].

Entiteti/ Entitetes	Količina freona koja staje u uređaj/ The amount of freon contained therein			
	Rashladna vitrina/ Cooling show case	Rashladni ormar/ Cooling cupboard	Šank/ Shanc	Rashladne komore/ Cooling chamber
	(kom x 1kg)	(kom x 1kg)	(kom x 15kg)	(kom x 5kg)
Republika Srpska Republic of Srpska	30000	30000	4500	7500
Federacija BiH Federation B&H	75000	75000	11250	15000
BiH/ Bosnia and Herzegovina	105000	105000	15750	22500

Tabela 5. Ukupna potrošnja starih neekoloških freona R – 12 i R – 22 (kg) [1].

Table 5. Total consumption of old polluting Freon R – 12 and R – 22 (kg) [1].

Republka Srpska/ Republic of Srpska	72000
Federacija BiH/ Federation B&H	248250
B i H/ B&H	320250

Freoni su se bili zastupljen i u klima uređajima vozila. Zbog toga se pristupilo procjenjivanju ukupnog broja rashladnih i klima uređaja u brodovima čamcima vozovima autobusima kamionima - hladnjačama kamionima- šleperimadamperima koji su bili zastupljeni na teritoriji entiteta odnosno Bosne i Hercegovine u cjelini.

Tabela 6. Ukupan broj rashladnih i klima uređaja u brodovima čamcima vozovima autobusima kamionima – hladnjačama kamionima – šleperima damperima (kom) [1].

Table 6. The total number of refrigeration and air conditioning in ships boats trains buses trucks – freezers trucks – trucks haulers (kom) [1].

Entiteti/ Entitetes	Brodovi/ Ships	Čamac/ Boat	Voz/ Train	Autobus/ Bus	Kamion – hladnjača/ Refrigerated truck	Kamion– šleper/ Van – truck
Republika Srpska/ Republic of Srpska	200	300	100	1000	500	1000
Federacija BiH/ Federation of B&H	400	500	150	2500	1000	2000
B i H/ Bosnia and Herzegovina	600	800	250	3500	1500	3000

Količina starih freona R – 12 i R – 22 koje se nalaze sadržane u gore pomenutim prevoznim sredstvima su prema slobodnoj procjeni cc 30%

Tabela 7. Količine freona koje se nalaze sadržane u prevoznim sredstvima, (kg) [1].

Table 7. Quantities of Freon that are included in means of transport (kg) [1].

Entiteti/ Entitetes	Količina Freona koja se nalazi u prevoznim sredstvima, (kg) / The amount of Freon which included in means of transport, (kg)					
	Brod/ Ship	Čamac/ Boat	Voz/ Train	Autobus/ Bus	Hladnjača/ Refrigerated truck	Šleper/ Van – truck
	(kom x 20 kg)	(kom x 2 kg)	(kom x 50 kg)	(kom x 15 kg)	(kom x 20 kg)	(kom x 7 kg)
Republika Srpska/ Republic of Srpska	1200	180	1500	4500	3000	2100
Federacija BiH/ Federation B&H	2400	300	2250	11250	6000	4200
Bosna i Hercegovina/ B&H	3600	480	3750	15750	9000	6300

Tabela 8. Evidencija ukupne potrošnje po entitetima, (kg), [1].

Table 8. Evidence of total consumption all entity, (kg), [1].

Entitet / Entitete	Količina (kg)/ Amount (Kg)
Republik Srpska/ Republic of Srpska	12480
Federacija BiH/ Federation B&H	26400
B i H/ Bosnia nad Herzegovina	38880

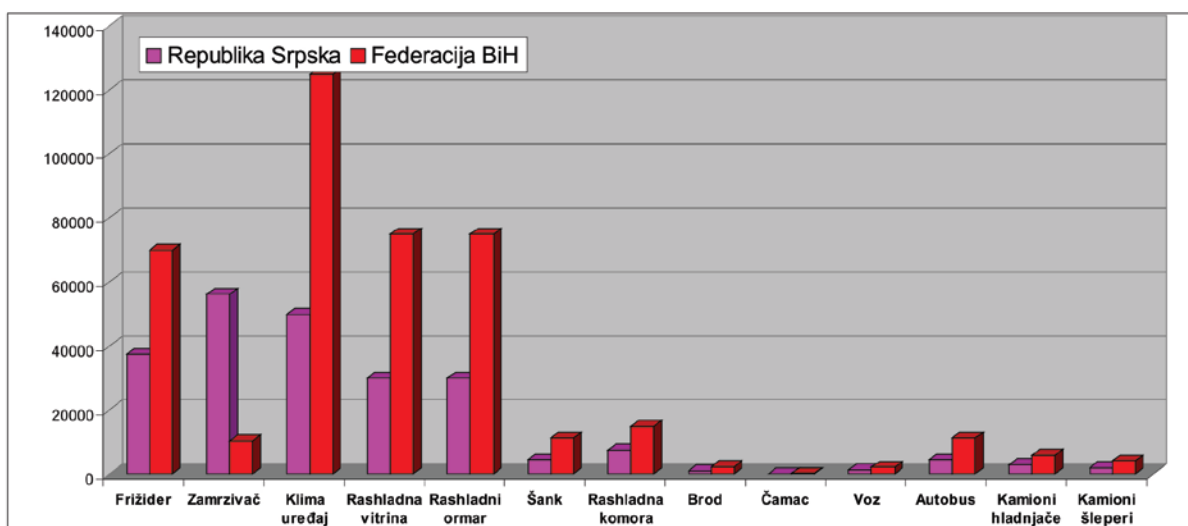
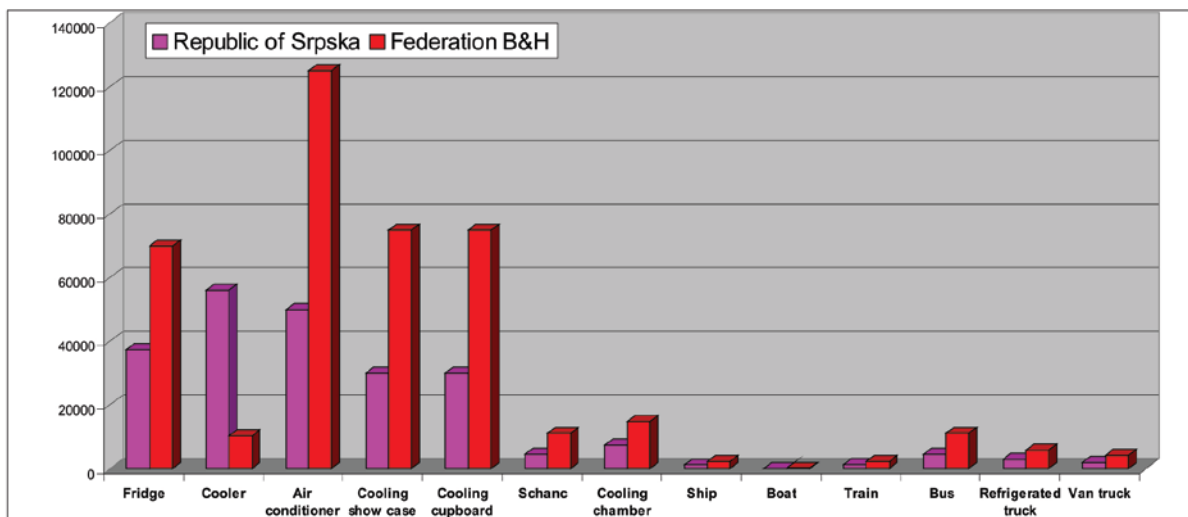
Po vrstama uređaja su evidentirane količine starih neekoloških freona R – 12 i R – 22 koji se nalaze u rashladnim i klima uređajima po entitetima i u Bosni i Hercegovini te urađena rekapitulacija.

Table 9. Recap quantity of old polluting Freon R – 12 and R – 22 contained in refrigeration and air – conditioning units in the entities and in Bosnia and Herzegovina, [1].

Name cooling device	The amount of Freon which is located in cooling devices, (kg)		
	Republic of Srpska	Federation B&H	Bosnia and Herzegovina
Fridge	37500	70000	107500
Cooler	56250	10500	161250
Air conditioner	50000	125000	175000
Cooling show case	30000	75000	105000
Cooling cupboard	30000	75000	10500
Schanc	4500	11250	15750
Cooling chamber	7500	15000	22500
Ship	1200	2400	3600
Boat	180	300	480
Train	1500	2250	3750
Bus	4500	11250	15750
Refrigerated - truck	3000	6000	9000
Van – truck	2100	4200	6300
TOTAL	228230	502650	730880

Tabela 9. Rekapitulacija količina starih neekoloških freona R–12 i R–22 koji se nalaze u rashladnim i klima – uređajima po entitetima i u Bosni i Hercegovini, [1].

Naziv rashladnog uređaja	Količina freona koja se nalazi u rashladnim uređajima, (kg)		
	Republika Srpska	Federacija BiH	Bosna i Hercegovina
Frižider	37500	70000	107500
Zamrzivač	56250	105000	161250
Klima – uređaj	50000	125000	175000
Rashladna vitrina	30000	75000	105000
Rashladni ormar	30000	75000	105000
Šank	4500	11250	15750
Rashladna komora	7500	15000	22500
Brod	1200	2400	3600
Čamac	180	300	480
Voz	1500	2250	3750
Autobus	4500	11250	15750
Kamioni – hladnjače	3000	6000	9000
Kamioni – šleperi	2100	4200	6300
UKUPNO	228230	502650	730880



## ZAKLJUČAK

Umjesto rashladnih sredstava koji su nepodobni zbog negativnog uticaja na ozonski sloj pojavilo se mnogo alternativnih sredstava iz grupe sintetičkih i prirodnih radnih sredstava.

Istraživanja o alternativnim supstancama govore da su u sektoru hlađenja termodinamički za primjenu podobne:

- sintetičke supstance:
  - iz grupe HCF (HFC – 125, HFC – 134a, smjesa HFC – 134a / HFC – 152a, HFC – 227ea, HFC – 143a, HFC – 152a, HFC – 227ea, HFC – 245fa, HFC – 365mfc / HFC – 227ea),
  - iz grupe HFO – 1234ze (npr. HFO – 1336mzz, HFO – 1234yf),
  - iz grupe HCFO – 1233zd), te
  - dimetil eter, metanol, metil format,
  - R – 404A, R – 406A, R – 407A, R-407C, R – 407F, R – 410A, R – 507A
- prirodne supstance:
  - iz grupe HC (R – 600a (izobutan) , R – 290 (propan) , R – 1270 (propen)),

- R – 744 (CO<sub>2</sub>), R – 717 (NH<sub>3</sub>), vazduh, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, pentan, butan.

Neka predviđanja govore da će u slijedećih 10 godina ozonske rupe biti najveće. Pretpostavka je da će 2070. godine da ozon biti jednak kao 1980, a nakon te godine da će ozonska rupa biti sve manja. Ipak, sve je to vrlo upitno. jer se ne zna da li moguć oporavak ozonskog sloja zbog promjene klime koja nam se već događa.

## LITERATURA

1. HPMP BiH (HCFC PHASE-OUT MANAGEMENT PLAN FOR BOSNIA AND HERZEGOVINA). Final version for implementation.2012.
2. National Capacity Self-Assessment in the Implementation of Multilateral Environmental Agreements in Bosnia and Herzegovina).NCSA BiH- GEF Agencija za provedbu. Pier Carlo Sandei Program za okoliš Ujedinjenih naroda – UNEP Sarajevo BiH 2010 /2011
3. Low GWP Alternatives to HFCs in Refrigeration Environmental Projekt no. 1425 Redaktion: Per Henrik Pedersen Danish Technological Institute 2012
4. <http://www.eurammon.com/>
5. WWW.ELCOLD.D



## **THE ESTIMATED QUANTITY OF NON-ECOLOGY FREONS INSTALLED IN REFRIGERATION AND AIR CONDITIONING IN BOSNIA AND HERZEGOVINA**

Gordana Tica<sup>1</sup>, Azra Rogović-Grubić<sup>2</sup>, Petar Gvero<sup>1</sup>, Milovan Kotur<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Mechanical Engineering, University of Banja Luka, Republic of Srpska, Bosnia and Herzegovina

<sup>2</sup> Office Foreign Trade and Economic Relations of Bosnia and Herzegovina, Sarajevo

This paper presents the estimated quantities of old non-ecological freon, which are still installed in refrigeration and air conditioning systems in Bosnia and Herzegovina. Of the estimated amount of refrigeration and air conditioning in Bosnia and Herzegovina, 50% of them use old non-ecological freon R – 22 and R – 12. The refrigeration sector is one of the most important using substances that deplete the ozone layer, using chlorofluorocarbons (CFCs) as well as the most extensive work carrier substances and hydrochlorofluorocarbons (HCFCs). The refrigeration sector is unique in the fact that the substances that deplete the ozone layer (SOOO) are not used more new units than for servicing existing equipment to its working life. Therefore, it is necessary to continuously supply a significant amount of operating substance.

Because of the major impact on ozone depletion is necessary to lead to more efficient emission reduction of working substances in the atmosphere of CFCs and HCFCs. Significant amount of emissions of substances that deplete the ozone layer could be prevented by good practice when designing, installing, operating and servicing of refrigeration and air conditioning, as well as their putting out of use so as to prevent the intentional and/or unintentional release of substances in the working atmosphere and simultaneously to the use of refrigeration equipment until the end of its working life.

Key words: work substance, non-ecological freons.

## UTICAJ PROCJEDNIH VODA SA DEPONIJE BRIJESNICA NA KVALITET VODOPRIJEMNIKA MAJEVIČKI KANAL

Naučni rad

\*Nebojša Knežević<sup>1</sup>, Ljiljana Vukić<sup>2</sup>, Danijela Knežević<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Civile Engineering Institute, "IG" Banja Luka, Banja Luka, Republic of Srpska, B&H, knebojsa@blic.net

<sup>2</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina.

<sup>3</sup>University of Singidunum, Faculty of applied ecology-Futura, Belgrade, Serbia

Generalno, procjedne vode (deponijski filtrat) sadrže visoke koncentracije amonijaka i organskih supstanci, ali i specifične polutante poput halogenovanih ugljovodonika i teških metala. Osim toga, ove otpadne vode sadrže značajne količine neorganskih soli (uglavnom natrijev hlorid, karbonate i sulfate). Takav sastav deponijskog filtrata direktno ugrožava kvalitet vode recipijenta u koji se ispuštaju.

Ispitivanja procjednih i površinskih voda (Majevički kanal) na deponiji *Brijesnica* rađena su u periodu 2009 - 2013. godine, u okviru redovnog monitoringa, a za potrebe ovog rada rezultati su statistički obrađeni. Pojedini parametri (hloridi, ukupan fosfor) periodično su prelazile dozvoljene vrijednosti, dok su HPK, BPK<sub>5</sub> i amonijum jon tokom svih mjerenja značajno bili iznad propisanih graničnih vrijednosti. Prisutan je bio i povišen sadržaj teških metala, posebno cinka i nikla, što je potvrđivalo da je u deponiji *Brijesnica*, s obzirom na njenu starost (počela je sa radom 2009. godine), povremeno prevladavala acetogena faza razgradnje otpada (pH <7) i da su postojali odgovarajući uslovi za izluživanje teških metala.

S obzirom da su se procjedne vode sa ove deponije u periodu ispitivanja ulijevale u Majevički kanal bez prethodnog prečišćavanja, kao i da ovaj kanal predstavlja recipijent relativno slabe izdašnosti, očekivan je bio njihov direktan uticaj na kvalitet vode datog prijemnika. Vodoprijemnik Majevički kanal u vrijeme monitoringa je pokazivao stalnu tendenciju povišenih koncentracija uglavnom onih polutanata koji se kao povišeni javljaju i u procjednim vodama (BPK<sub>5</sub>, HPK, ukupni azot, ukupni fosfor, metali, hloridi i dr.).

U skladu sa *Uredbom o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka RS*, Majevički kanal, kao sastavni dio sliva rijeke Drine, svrstava se u II klasu vodotoka (umjereno zagađen vodotok, čija se voda ne može prije obrade koristiti za piće i za ljudsku upotrebu). Međutim, rezultati za većinu analiziranih parametara su pokazali da se voda Majevičkog kanala može kategorisati kao voda od II do V kategorije. Naime, tokom čitavog perioda ispitivanja, vrijednosti većine parametara bile su povišene i svrstavale su ovu površinsku vodu u vrlo zagađene tokove.

Ključne riječi: deponija, procjedne vode, vodoprijemnik, parametri kvaliteta.

### UVOD

Prilikom odlaganja otpada prisutna je infiltracija atmosferskih, površinskih i podzemnih voda u tijelo deponije, pri čemu se formiraju procjedne vode, koje mogu u svoj sastav da prime različite materije organskog, neorganskog i biološkog porijekla. Drugim riječima, procjedne vode predstavljaju zagađenu tečnost, koja se procijedila kroz slojeve odloženog otpada i pri tome primila u sebe velike količine zagađujućih supstanci, uključujući i proizvode biohemijskih i hemijskih reakcija koje se odvijaju u tijelu deponije.

Prema većini autora, filtrat sakupljen iz deponije će varirati u pogledu zapremine i sastava zavisno

od starosti deponije, vrste deponovanog otpada i njegove biorazgradljivosti, klimatskih prilika, kao i faza biodegradacije, u kojoj se otpad trenutno nalazi [1-4]. Neravnomjernost nastajanja i kompleksan sastav su najznačajnije osobine procjednih voda, pri čemu mnogi faktori utiču na to, a povezani su sa načinom izgradnje deponije, načinom deponovanja, količinom i sastavom odloženog otpada, klimatskim faktorim i dr. [5].

Uopšteno, filtrat sa deponije sadrži visoke koncentracije amonijaka i organskih supstanci (iskazano preko hemijske potrošnje kiseonika, HPK i biohemijske potrošnje kiseonika, BPK<sub>5</sub>), ali i specifične polutante poput halogenovanih ugljovodonika i teških metala. Osim toga, procjedne vode obično sadrže visoke koncentracije neorganskih soli (uglavnom natrijev hlorid, karbonate i sulfate), a sve u zavisnosti od sastava deponovanog otpada [6].

Produkcija i koncentracija deponijskog filtrata u tijelu deponije može se podijeliti na:

- kiseli deponijski filtrat;
- metanski deponijski filtrat.

Kroz faze biološke razgradnje organskih komponenti otpada (ukupno 4), parametri deponijskog filtrata se značajno mijenjaju [7].

Takođe, karakteristike filtrata su pod direktnim uticajem vrste otpadnog materijala odloženog na deponiji. Tako, inertni otpad produkuje filtrat sa niskim opterećenjem, dok filtrat nastao od rizičnog (opasnog) otpada teži da ima širok opseg komponenti sa visoko promjenljivim koncentracijama. Step dekompenzacije otpada takođe zavisi od uslova sredine kao što su: pH, temperatura, aerobna i anaerobna sredina i vrste prisutnih mikroorganizama.

Kada se filtrat koji sadrži visoke koncentracije organskog zagađenja i amonijačnog azota, ispušta ili procjeđuje bez ikakvog tretmana u vodotok kao posljedica u istom vodotoku se javlja pospješeni rast algi, potrošnja kiseonika, te ostali negativni uticaji na životnu sredinu

**Regionalna deponija Brijesnica** nalazi se u zapadnom dijelu opštine Bijeljina. Ova deponija je počela sa radom 2009. godine, a smještena je u sjeveroistočnom dijelu BiH. Trenutno se u operativnoj fazi, odnosno u fazi nanošenja otpada, nalazi prva i druga ćelija deponije, približne površine 4.5 ha. U sanitarne ćelije ugrađeni su zaštitni izolacioni materijali - specijalne geomembrane i drugi materijali koji garantuju zaštitu podzemnih voda. Deponija posjeduje sistem za prikupljanje procjednih voda i sistem za sakupljanje biogasa. Izgrađen je i egalizacioni bazen za prihvatanje procjednih voda sa sistemom za recirkulaciju i povratanje procjedne vode u ćelije. Na ovoj deponiji nastaje oko 35 m<sup>3</sup> dan-1 filtrata. Tokom radnog vijeka deponije, uključujući operativne faze i faze naknadnog zatvaranja, potrebno je vršiti kontrolu filtrata sa deponije, kao i tokova u okolini deponije, čime se prati migracija procjednih voda u okolni životni prostor.

Na širem području lokacije sanitarne deponije, nalaze se potok Brijesnica i Majevički kanal. Potok Brijesnica je bujičnog karaktera i sakuplja vode sa okolnog brda ispod sela Brijesnica, tokom ljeta presuši, a u zimskom periodu odvodi atmosferske vode (podaci o proticajima i kvalitetu vode ne postoje). Potok Brijesnica se ulijeva u Majevički kanal na oko jedan kilometar sjeverno od deponije. U topografskom smislu položaj Majevičkog kanala je takav da ka njemu gravitiraju sve površinske vode sa prostora deponije.

Za potrebe ovog rada korišteni su rezultati analiza procjednih i površinskih voda sa pomenute deponije, urađenih u periodu 2009-2013. godina, a sa ciljem utvrđivanja uticaja sastava procjednih voda na kvalitet površinskog toka u koji se ulijevaju, a to je Majevički kanal. U period monitoringa nije bilo pušteno u rad postrojenje za prečišćavanje deponijskog filtrata, koji je počeo sa radom 2014. godine

**MATERIJAL I METODE RADA**

Uzorkovanje i analiza procjednih i površinskih voda sa deponije Brijesnica rađeni su u sklopu monitoringa definisanog ekološkom dozvolom, u periodu od 5 godina (2009-2013.). U skladu s tim, kvartalno je praćen kvalitet procjednih i površinskih voda sa ciljem definisanja postojećeg stanja i provođenja akcionih mjera za njihovo poboljšanje.

Analize uzoraka procjedne i površinske vode vršeni su u akreditovanoj laboratoriji „Sistem Qualita, S“, Pale (period: septembar 2009. - decembar 2013.), primjenom standardnih metoda za ispitivanje vode i otpadnih voda (BAS-ISO i BAS-EN) .

Dobijene vrijednosti za posmatrane parametre statistički su obrađene pomoću SPSS (Statistical Package for the Social Sciences) softverskog paketa i prikazani kroz statističke deskriptivne parametre (aritmetička sredina, median, standardna devijacija...).

**REZULTATI I DISKUSIJA**

Ispitivanja procjednih i površinskih voda na deponiji *Brijesnica* rađena su u periodu 2009 - 2013. godine, u okviru redovnog monitoringa, a za potrebe ove teze rezultati su statistički obrađeni. Ukupno je obrađen 51 uzorak. Najveći dio podataka dobijen je analizom procjednih i površinskih voda, odnosno 80%, dok ispitivanje podzemnih voda uzorkovanih iz piezometara obuhvataju 20% obrađenih podataka.

Na deponiji *Brijesnica* uzorkovano i analizarno je ukupno 25 uzoraka procjednih voda, što predstavlja 45% od svih analiziranih uzoraka. Najviše uzoraka analizirano je 2012. godine (36%), zatim 2013. godine (28%) i 2011. (24%). S obzirom da je deponovanje otpada počelo krajem 2009. godine, u toku ove godine su vršena uzorkovanja i analize samo površinskih i podzemnih voda na ovoj deponiji

Tabela 1 daje prikaz fizičko-hemijskog sastava procjednih voda predstavljen kroz osnovne statističke parametre za višegodišnji period monitoringa.

Tabela 1. Fizičko-hemijski sastav procjednih voda sa deponije Brijesnica predstavljen kroz osnovne statističke parametre, za višegodišnji period monitoringa (2009 – 2013. godina)

Parametar	Jedinica	N*	Min.	Max.	Range	Median	Mean	St. dev.
<b>Fizički parametri</b>								
Temperatura	°C	16	3,2	12	8,8	9,65	9,31	2,12
Ukup. suvamaterija	mg/L	25	314,34	10.708,43	10.394,09	2.550	3.467,57	3.381,97
Suspend. materije	mg/L	25	1,2	283	281,8	15,9	53,38	82,485
Elektroprovodljivost	µS/cm	25	10,72	15.039	15.039	967	2.807	4.066,6
<b>Hemijski parametri</b>								
pH vrijednost	--	25	6,38	12,4	6,02	7,92	8,47	1,61
<b>Ukupne org. materije</b>								
BPK <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	25	2,87	272,4	269,53	98,1	102,14	90,69
HPK	mgO <sub>2</sub> /L	25	12	927,5	915,5	317	403,89	334,71
BPK <sub>5</sub> / HPK	--	25	0,037	0,425	0,388	0,287	0,270	0,93
<b>Nutrijenti:</b>								

AzotpoKjedahl-u	mgN/L	25	1,02	2.922	2.920,98	53,8	551	768,74
Amonijačni N	mgN/L	25	0,015	1.343	1.343	56,4	98,76	261,69
Nitritni N	mgN/L	16	0,002	0,226	0,224	0,019	0,073	0,079
Nitratni N	mgN/L	16	0,427	64,63	64,203	13,08	20,362	24,178
Ukupni P	mgP/L	25	0,083	7.273	7.272,9	3,45	1.307,2	2.114,5
<b>Anjoni</b>								
Hloridi	mg/L	25	8,64	411,34	402,7	59,42	98,073	103,33
Sulfati	mg/L	25	9,83	124,3	114,47	27,44	40,523	31,49
<b>Teški metali</b>								
Bakar	µg/L	25	2,48	182	179,52	26	52,79	58,60
Cink	µg/L	25	8,33	1.439	1.430,7	324,2	328,76	326,86
Kadmijum	µg/L	18	0	1,42	1,42	1,12	0,324	0,502
Nikl	µg/L	25	00	24,40	24,40	9,50	9,53	6,711

\*N – broj analiziranih uzoraka

Analizom dobijenih rezultata za pojedine parametre, može se konstatovati da se u procjednim vodama pojavljuju povišene vrijednosti za: BPK<sub>5</sub>, HPK; amonijak; azot poKjedahl-u; nitratni azot; suspendovane materije; hloride i nikl.

Važno je naglasiti da sastav ovih otpadnih voda jako varira (na što ukazuju podaci o standardnoj devijaciji), a što je u direktnoj zavisnosti sa nekoliko faktora, uključujući i sastav otpada, stepen zbijenosti otpada, sorpcijskog kapaciteta otpada, potom starosti deponije (hemijskih i bioloških aktivnosti u tijelu deponije), sezonskih vremenskih varijacija (nivoa padavina, temperature okoline) hidro-geoloških uslova u blizini deponije, inženjeringa i operativnih faktora na deponiji [8-11]. Sve to utiče i na količinu produkovanog filtrata, pa se prilikom izrade jednačine vodenog bilansa svi ovi faktori uzimaju u obzir i omogućavaju projektantima da predvide količinu i sastav procjednih voda koja će nastati na određenoj deponiji [12].

Na osnovu starosti (vremena deponovanja) deponija *Brijesnica* bi se, na kraju monitoringa, već trebala nalaziti u acetogeno ili nestabilnoj metanogeno fazi razgradnje otpada. To znači da se u procjednim vodama mogu očekivati povišene koncentracije specija azota i organske materije, dok bi pH vrijednost trebala rasti. Tome doprinosi i povećan sadržaj organskog otpada u ukupnoj količini otpada koji se deponuje (preko 55%).

Pojedini parametri (hloridi, ukupan fosfor) periodično prelaze dozvoljene vrijednosti, dok su HPK, BPK<sub>5</sub> i amonijum jon tokom svih mjerenja značajno bili iznad propisanih graničnih vrijednosti. Prisutan je i povišen sadržaj teških metala, posebno cinka, ali i nikla, čije su koncentracije periodično iznad propisanih graničnih vrijednosti [13]. Povišene koncentracije metala takođe potvrđuju da je tokom perioda monitoringa dominirala acetogena faza (pH <7) i da postoje odgovarajući uslovi za njihovo izluživanje. To potvrđuje i prosječni odnos BPK<sub>5</sub>/HPK za ovu deponiju koji iznosi 0,270, vrijednost koja prema literaturnim podacima, ulazi u okvire za mlađe deponije i acetogenu fazu razgradnje otpada [14].

U zadnjim godinama monitoringa na ovoj deponiji, primjetan je trend pada vrijednosti za pojedine polutanate, što je vjerovatno rezultat usporavanja određenih procesa unutar tijela same deponije. I ovdje su uticaji sastava i količine deponovanog otpada na sastav procjednih voda očigledni, u smislu povećanog sadržaja organske materije, te specija azota, teških metala i drugih primesa. Takođe u procjednim vodama ove deponije tokom čitavog perioda su registrovane i povećane vrijednosti elektroprovodljivosti, kao rezultat povišenih koncentracija hlorida sulfata i drugih jonskih formi.

### Analiza fizičko-hemijskog sastava površinskih voda (Majevičkog kanala) na deponiji komunalnog otpada Brijesnica

Uzorkovanje površinskih voda na lokaciji sanitarne deponije *Brijesnica* vršeno je u periodu od 2009. do kraja 2013. godine, uporedo sa monitoringom procjednih voda. Od ukupnog broja uzoraka za površinske vode, najveći broj je analiziran tokom 2011- 2013. godine, što obuhvata oko 70% ukupno obrađenih podataka za površinske vode.

Na osnovu fizičko – hemijskog sastava vode prijemnika, mogu se dati određeni komentari u pogledu kvaliteta površinskih voda na lokaciji sanitarne deponije *Brijesnica*, a u skladu sa *Uredbom o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka RS* [15]. Vodoprijemnik Majevički kanal u koji se ulijevaju procjedne vode sa ove deponije pokazuje stalnu tendenciju povišenih koncentracija uglavnom onih polutanata koji se kao povišeni javljaju i u procjednim vodama (BPK<sub>5</sub>, HPK, ukupni azot, ukupni fosfor, hloridi, metali i dr.).

S obzirom da su se u periodu monitoringa procjedne vode sa ove deponije u Majevički kanal ulijevale bez prethodnog prečišćavanja i da je ovaj kanal kao recipijent relativno slabe izdašnosti, očekivan je bio i njihov direktni uticaj na kvalitet vode datog prijemnika. U principu ovaj kanal nema stalni tok, već služi za sakupljanje okolnih oborinskih voda u periodima intenzivnih padavina. Stoga se on smatra vještačkim vodenim objektom, koji nema svoju hidrodinamičku stabilnost, pa u periodima oskudnih padavina čak može presušiti. Tada mu jedini tok predstavljaju nerazblažene procjedne vode koje se direktno ispuštaju u njega.

U skladu sa *Uredbom o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka RS*, Majevički kanal, kao sastavni dio sliva rijeke Drine, svrstava se u II klasu vodotoka (umjereno zagađen vodotok, čija se voda ne može prije obrade koristiti za piće i za ljudsku upotrebu). Prema navedenoj Uredbi, vode II klase predstavljaju vode koje se poslije određenog tretmana (koagulacija, flokulacija, taloženje, filtracija i dezinfekcija) mogu koristiti za piće; voda se u prirodnom stanju može koristiti za kupanje, sportove na vodi, te za rast i razvoj cipridnih vrsta riba. Međutim, rezultati za većinu analiziranih parametara su pokazali da se voda Majevičkog kanala može kategorisati kao voda u klase II (dobar status) do klase V (veoma loš status), zavisno od godišnjeg doba. Naime, tokom čitavog perioda ispitivanja, vrijednosti većine parametara bile su povišene i svrstavale su vodu ovog toka u zagađene tokove. Dakle, ove procjedne vode, s obzirom na svoj sastav, ne bi se nikako smjele ispuštati u ovaj prijemnik, prije odgovarajućeg prečišćavanja.

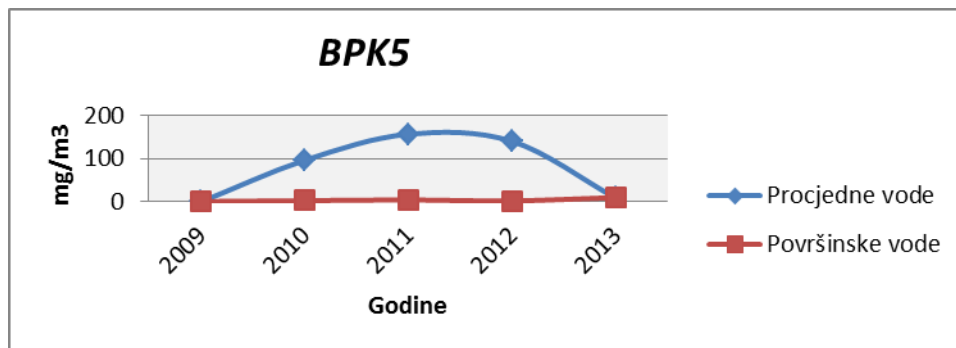
U tabeli 2, predstavljeni su rezultati statističke obrade podataka za površinske vode Majevičkog kanala u istom vremenskom periodu monitoringa procjednih voda sa deponije *Brijesnica*, kao i klasa vodotoka kojoj dati recipijent pripada prema kriterijumima propisanim *Uredbom o klasifikaciji voda i kategorizaciji vodotoka*. Na slikama 1 – 5, dati su grafički prikazi korelacije pojedinih fizičko–hemijskih parametara za procjedne vode sa deponije *Brijesnica* i vode iz Majevičkog kanala.

Tabela 2. Fizičko-hemijski sastav vode Majevičkog kanala predstavljen kroz osnovne statističke parametre, za višegodišnji period monitoringa (2009. – 2013. godina)

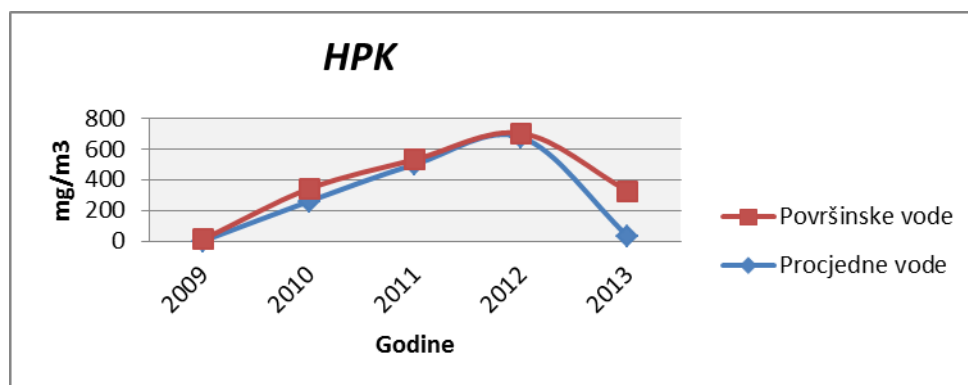
Parametar	Jedini	N*	Min.	Max.	Range	Median	Mean	St. dev.	Kla. Vod.
<i>Fizički parametri</i>									
Temperatura	°C	19	4,20	21,70	17,5	10,4	10,52	3,16	-
Ukup. suva materija	mg/L	25	234,00	4.778,43	4.544,43	358,19	994,17	1.366,54	-
Suspend. materije	mg/L	18	1,1	134,4	133,3	18	30,05	35,62	5
Elektroprovodljivo st	μS/cm	30	15,67	8.320	8.304,33	517,5	1.168,42	1.895,8	4

<b>Hemijski parametri</b>									
pHvrijednost	--	30	6,71	10.300	3,59	7.305	7,45	0,67	1
<b>Ukupneorganske materije</b>									
BPK <sub>5</sub>	mgO <sub>2</sub> /L	19	0,86	135,00	134,14	4,2	18,19	35,14	3
HPK	mgO <sub>2</sub> /L	30	3,78	888.30	884.52	17.99	80.20	184,36	4
BPK <sub>5</sub> /HPK	--	30	0,037	1,060	1,023	0,285	0,296	0,172	-
<b>Nutrijenti</b>									
Azot po Kjeldahl-u	mgN/L	28	0	8.894,00	8.894,00	2,54	786,40	2.322,78	-
Amonijačni N	mgN/L	19	0,013	10.763	10.762,9	0,378	364,45	1.964,1	3
Nitritni N	mgN/L	14	0,002	0,223	0,221	0,021	0,037	0,052	2
Nitratni N	mgN/L	20	0,023	1.272	1.271,98	0,850	69,52	283,29	1
Ukupni P	mgP/L	19	0,083	1.843	1.842,99	0,327	157,40	478,24	5
<b>Anjoni:</b>									
Hloridi	mg/L	15	2	551,96	549,96	17,91	83,02	150,21	1
Sulfati	mg/L	19	8,67	124,30	115,63	30,01	38,44	26,616	1
<b>Teški metali</b>									
Bakar	µg/L	30	0,5	176,2	174,7	14,82	18,95	31,493	2
Cink	µg/L	19	1,6	1.439,00	1.437,4	8,33	92,18	280,33	2
Kadmijum	µg/L	11	0,00	0,220	0,220	0,188	0,188	0,98	5
Nikl	µg/L	29	0,85	24,10	23,25	5,75	6,39	5,87	2

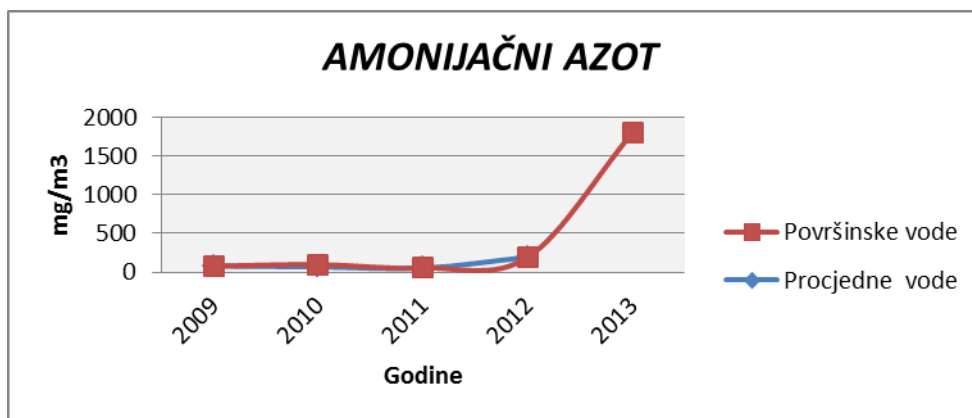
\*N – broj analiziranih uzoraka



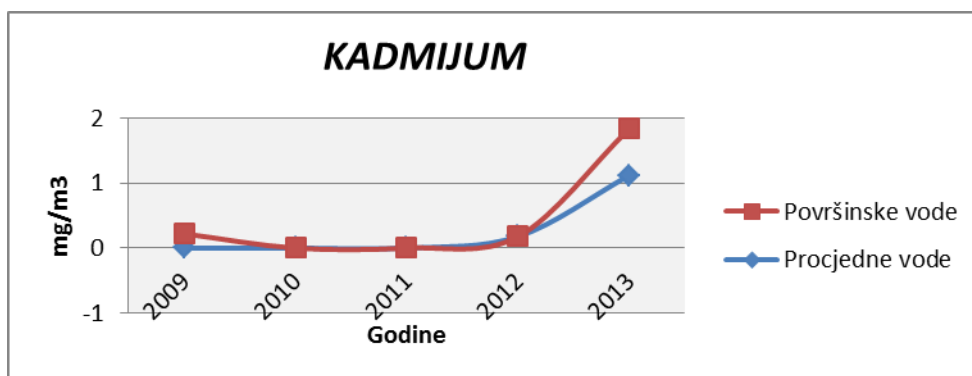
Slika 1. Odnos vrijednosti BPK<sub>5</sub> za procjedne i površinske vode



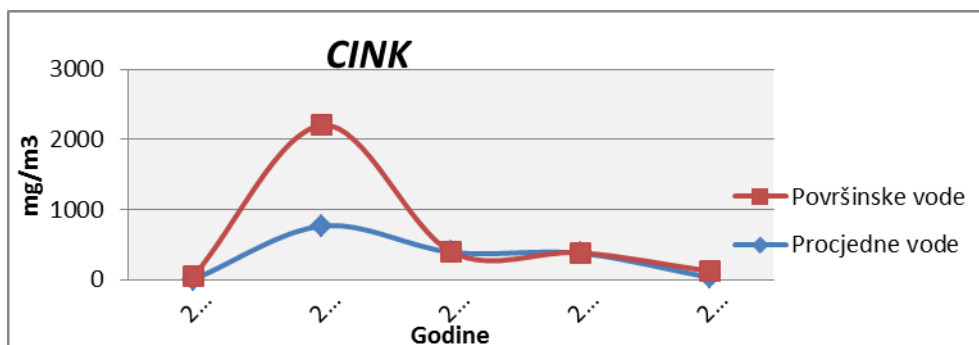
Slika 2. Odnos vrijednosti HPK za procjedne i površinske vode



Slika 3. Odnos vrijednosti amonijačnog azota za procjedne i površinske vode



Slika 4. Odnos vrijednosti kadmijuma za procjedne i površinske vode



Slika 5. Odnos vrijednosti cinka za procjedne i površinske vode

Iz dijagramskih prikaza jasan je direktan uticaj sastava procjednih voda sa deponije *Brijesnica* (iskazan kroz relevantne parametre kvaliteta) na kvalitet vode Majevičkog kanala. To je posebno evidentno iz razloga, što Majevički kanal ne predstavlja prirodni vodeni sistem koji treba da ima svoje mehanizme i procese samoprečišćavanja, kojima se bori protiv antropogenog unosa polutanata. Iz tog razloga vjerovatno, BPK<sub>5</sub>, kao osnovni pokazatelj biodegradacije organskog zagađenja, ostaje jako nizak (slika 1).

Prisustvo teških metala u deponijskom filtratu korelira sa njihovim sadržajem u vodoprijemniku (slike 4 i 5). U određenom periodu monitoringa su čak primijećene i nešto više koncentracije u samom prijemniku u odnosu na procjedne vode. Ovo se vjerovatno dešava usljed njihove sposobnosti adsorpcije u sedimentu i bioakumulacije u akvatičnim organizmima, gdje su zadržani iz ranijeg perioda i u određenom momentu oslobođeni u vodu. Dakle, teški metali se određenim procesima mogu udaljiti iz vode, ali ne i iz vodene sredine gdje se u pogodnom trenutku vraćaju nastavljajući štetan uticaj na živi svijet. Oni u vodenoj sredini, kao i stabilna organska jedinjenja, inhibiraju biohemijske procese razgradnje organske materije, a procesom bioakumulacije ulaze u



lanac ishrane [16, 17].

Mnogi autori su istraživali negativan uticaj procjednih voda sa deponija na površinske vode. Tako su *Islam et al.* [18], došli do saznanja da procjedne vode, ako se predhodno ne prečišćavaju i direktno se miješaju sa okolnom površinskom vodom, uzrokuje teška zagađenja vode i zemljišta u okolini deponije. Posebno su evidentirani uticaji procjedne vode na povećanje organskog zagađenja (BPK, HPK), amonijačnog azota i teških metala u okolnim površinskim vodama [19].

Zbog direktnog uticaja sastava procjednih voda na kvalitet i sastav površinskih tokova u koje se iste upuštaju, mogu se očekivati i uticaji na vodene zajednice riba, kukaca i drugih organizama, koji žive u površinskim tokovima [20]. U slučaju Majevičkog kanala u kojem je slabo razvijen biotički svijet, posljedice može osjetiti sljedeći prijemnik, odnosno sliv rijeke Drine. Takođe, s obzirom na usporenost toka vode u Majevičkom kanalu u ljetnim mjesecima, a zbog povećanog priliva nutrijenata sa procjednim vodama, može doći do pojave eutrofikacije i direktnog uticaja na promjene akvatičnog svijeta i sadržaja kiseonika u vodi. Osjetljivost ribe na dejstvo toksičnih materija (npr. teških metala) se povećava kada nivo rastvorenog kiseonika opada [21]. *Radić-Brkanac et al.* [22] su u svojim istraživanjima kroz praćenje toksičnosti procjedne vode na sadržaj fotosintetskih pigmenata i malondialdehida, utvrdili oštećenje molekule DNA, te smanjenje rasta i sadržaja pigmenata u stanicama vodene leće.

Sve ovo upućuje na neophodnost obrade procjednih voda sa deponija prije ispuštanja u vodoprijemnik, a što je u slučaju deponije Brijesnica i primijenjeno, nakon što je 2014. godine pušteno postrojenje na bazi reverzne osmoze. Predstavljena istraživanja u ovom radu bila su osnova za projektovanje datog uređaja [23].

## ZAKLJUČCI

- Analizom fizičko-hemijskog sastava procjednih voda sa deponije *Brijesnica*, predstavljenim kroz osnovne statističke parametre, za višegodišnji period monitoringa (2009 – 2013. godina), utvrđeno je da pojedini parametri (hloridi, ukupan fosfor) periodično prelaze dozvoljene vrijednosti, dok su HPK, BPK<sub>5</sub> i amonijum jon tokom svih mjerenja značajno bili iznad propisanih graničnih vrijednosti. Prisutan je i povišen sadržaj teških metala, posebno cinka i nikla, s obzirom na dominantnu acetoganu fazu razgradnje otpada (pH<7), tokom koje postoje uslovi za izluživanje teških metala.
- Rezultati monitoringa površinske vode *Majevički kanal*, u koje se deponijski filtrat ispuštao tokom čitavog perioda ispitivanja (2009-2013.), za većinu analiziranih parametara pokazuju povišene vrijednosti, svrstavajući ovaj površinski tok u veoma zagađene vode. Na osnovu toga, jasno je da postoji direktan uticaj procjednih voda sa deponije *Brijesnica* na kvalitet vode *Majevičkog kanala*, usljed čega se pojavila potreba za neophodnošću obrade ovih otpadnih voda, a što je u narednom periodu i urađeno.

*Autori izražavaju svoju iskrenu zahvalnost menadžmentu deponije Brijesnica na ustupljenim podacima monitoringa.*

## LITERATURA

1. Omran A., Gavrilescu M., Municipal solid waste management in developing countries: a perspective on Vietnam. *Environmental Engineering and Management Journal*, **7**(2008) 469-478.
2. Tchobanoglous G. and Kreith F., (2002), *Handbook of Solid Waste Management*, p.p 14.3-14.46. 2nd ed., McGraw-Hill, New York, USA.

3. Șchiopu A.M., Piuleac G.C., Cojocaru C., Apostol I., Mămăligă I., Gavrilesco M., Reducing environmental risk of landfills: leachate treatment by reverse osmosis. *Environmental Engineering and Management Journal* **11**(12) (2012) 2319-2331
4. Christensen Tomas H., Solid Waste Technology & Managment, Department of Environmental Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, Denmark (2011).
5. Černila-Zajec N., Ocena biorazgradljivosti deponijskih izcednih vod z laboratorijskim i in pilotnim i poskusi, magistrarsko delo, Univerza v Ljubljani, fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo, Ljubljana (2003).
6. Maharl R.B., et al., Biological Pretreatment Of Municipal Solid Waste Prior To Landfilling *Global NEST Journal*, **11** (4) (2009) 510-517.
7. Nešković-Markić D., Pešić-Šobot Ž., Lazić V., Cukut S., Knežević N., Recikulacija procijedne deponijske vode, Zbornik radova, I Međunarodni simpozijum o koroziji i zaštiti materijala i životnoj sredini, Crnogorsko društvo za zaštitu materijala i životne sredine – CDZM Bar., 2010, str. 199-203.
8. Iaconi C.D., Ramadori R., Lopez A., Combined biological and chemical degradation for treating a mature municipall and fillleachate. *Biochemical Engineering Journal*, **31** (2006) 118-124.
9. Park S., Choi K.S., Joe K.S. and Kim H.S., Variations of landfill leachate`s properties in conjunction with the treatment process. *Journal of Environmental Technology*, **22** (2001) 639-645.
10. Kouzeli-Katsari A., Bodogianni A., and Chritoulas D., Prediction of leachate quality from sanitary landfills, *Journal of Environmental Division, ASCE*, **125** (EE10), 1999, 950-957.
11. Westlake K., Landfill waste pollution and control, Albion publisher, England (1995).
12. Canziani R., Cossu R., Landfill hydrology and leachate production, sanitary landfilling: process, technology and environmental impact, Academic Press, San Diego, CA (1989).
13. Pravilnik o uslovima ispuštanja otpadnih voda u površinske vode, Sl. glasnik RS, 44/2001.
14. Renou S., Givaudan J. G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P., Landfill leachate treatment: review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials*, **150** (2008) 468–493.
15. Uredba o klasifikaciji voda i kategorijazaciji vodotoka RS, Sl. Glasnik RS, 44/2001.
16. D. Veselinović, I. Gržetić, Š. Đarmati, D. Marković, Stanja i procesi u životnoj sredini, Beograd (1995) str. 326-356..
17. Kaštelam-Macan M., Petrović M., Analitika okoliša, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb (2013) str. 95-97.
18. Islam Md. R., Razi K. A. Al, Hasan Md. R., Alam S., Effect of Leachate on Surrounding Surface Water: Case Study in Rajbandh Sanitary Landfill Site in Khulna City, Bangladesh. *Global Journal of Researches in Engineering, Civil And Structural Engineering* , **13**(2) (2013) Version 1.0.
19. Amalendu B., Design of Landfill and Integrated Solid Waste Management. 3rd Edition, John Wiley & Sons, Inc, Hoboken, New Jersey, Canada. (2004).
20. Laureano, J. S. F., Navar, J., Surface water quality- An assessment of stream water quality of the Rio San Juan Nuevo Leon, Mexico. *Journal of Environmental quality*, **31** (2002) 1256-1265.
21. Brooks, K. N., Folliot, P. F., Gregersen, H. M., Thames, J. L., Hydrology and the management of water sheds. Iowa State Univ. Press, Ames (1992).

22. Radić-Brkanac S., Vujčić V., Cvjetko P., Baković V., Oreščanin V., Removal of landfill leachate toxicity and genotoxicity by two treatment methods. *Arh Hig Rada Toksikol*; 65 (2014) 89-99.
23. Knežević N., Uticaj strukture i faze degradacije komunalnog otpada na sastav procjednih voda sa deponija i izbor postupaka prečišćavanja, Doktorska disertacija, Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2015.

## LEACHATE INFLUENCE FROM LANDFILL BRIJESNICA ON QUALITY OF RECIPIENT WATERS MAJEVICKI CANAL

\*Nebojša Knežević<sup>1</sup>, Ljiljana Vukic<sup>2</sup>, Danijela Knežević<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Civile Engineering Institute, "IG" Banja Luka, Banja Luka, Republic of Srpska, B&H, knebojsa@blic.net

<sup>2</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina.

<sup>3</sup>University of Singidunum, Faculty of applied ecology-Futura, Belgrade, Serbia

Overall, leachate (landfill filtrate) contain high concentrations of ammonia and organic substances, and specific pollutants such as halogenated hydrocarbons and heavy metals. In addition, the waste water contains significant amounts of inorganic salts (mainly sodium chloride, carbonates, and sulfates). Such compositions of landfill filtrate directly threaten the quality the recipient waters in which they are released.

Examination of leachate and surface water (Majeviski canal) on the landfill Brijesnica made in the period 2009 - 2013, in the framework of the regular monitoring, and for this survey results were statistically analyzed. Certain parameters (chlorides, total phosphorus) are periodically exceeded the permitted value, while the COD, BOD 5 and ammonium ion during all measurements were significantly above the prescribed limit values. Also, the present has increased the content of heavy metals, especially zinc and nickel, which affirmed that the landfill Brijesnica, considering her age (she began working in 2009), occasionally prevail acetogenic phase of decommissioning waste (pH <7) and that there were adequate conditions for leaching of heavy metals.

Given that the leachate from the landfill during examination flowed into Majeviski canal without treatment, and that this channel represents a recipient of the relatively poor yield, expected was their direct impact on the water quality of a given receiver. Water recipient Majeviski canal during the monitoring showed a continuous tendency of increased concentrations mainly those pollutants. which is as high occur in the leachate (BOD 5, COD, total nitrogen, total phosphorus, metals, chlorides, etc.).

In accordance with the Regulation on Classification of Water and Waterways RS Majeviski canal, as part of the Drina River Basin is classified as a Class II watercourses (moderately polluted watercourse, whose waters can not be pre-processing used for drinking and for human consumption). However, results for most of the analyzed parameters showed that the water channel Majevisa is categorized as water from II to V. In fact, throughout the study period, the value of most parameters were increased and mobilized this surface water in highly polluted streams.

**Keywords:** landfill, leachate, water recipient, quality parameters.

## UTICAJ REGIONALNE DEPONIJE „RAMIĆI“ KOD BANJA LUKE NA KVALITET VAZDUHA

Stručni rad

Obrenija Kalamanda<sup>1</sup>, Ljiljana Stojanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet za poslovne studije, Banja Luka, obrenija2009@hotmail.com

<sup>2</sup>Projekt a.d, banja luka, ljilja\_stojanovic@blic.net

Pojava nastanka čvrstih otpadaka je prisutna od najranijih perioda ljudske civilizacije, koji su direktan proizvod čovekovog življenja i rada, bez obzira da li on egzistira individualno ili u okviru ruralnog odnosno urbanog područja. Stvaranje otpadnih materija obuhvata one aktivnosti prilikom kojih materije dolaze u takvo stanje da više nemaju upotrebnu vrijednost te se sakupljaju radi odlaganja na za to predviđenom mjestu.

U toku deponovanja otpada mogući su uticaji na životnu sredinu, odnosno ekološki akcidenti: izbijanje i širenje požara, mogućnost zagađenja zemljišta i vodotokova, odnosno podzemnih voda u slučaju neadekvatnog tretmana otpadnih voda, raznošenje papira i lakih otpadaka vjetrom, širenje neprijatnog mirisa i dima, nekontrolisano izdvajanje gasova, u koncentraciji opasnoj po biodiverzitet flore i faune, kao i za ljudsko zdravlje i zagađenje vazduha prašinom i drugim sitnim česticama.

Za procjenu trenutnog uticaja deponije na životnu sredinu, potrebno je pored ostalog poznavati i sastav odloženog otpada.

Cilj našeg rada je utvrđivanje kvaliteta vazduha na lokaciji regionalne deponije Ramići u toku 2011. godine. Merenja kvaliteta vazduha su vršena jednom mjesečno u trajanju od 24 sata i to na dvije lokacije. Mjerena je imisija koncentracija polutanata: sumpor – dioksida, azot – dioksida, azot – monoksida, azotnih oksida, ugljen – dioksida, ozona, ukupnih lebdećih čestica, ukupnih ugljovodonika, metana i nemetanskih ugljovodonika.

Izmjerene koncentracije praćenih polutanata su upoređivane sa zakonom propisanim vrijednostima iz Pravilnika o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha.

Ključne riječi: deponija, kvalitet vazduha, polutant

### UVOD

Stvaranje otpadnih materija obuhvata one aktivnosti prilikom kojih materije dolaze u takvo stanje da više nemaju upotrebnu vrijednost te se bacaju ili se sakupljaju radi odlaganja. Danas u prosječno razvijenom području, nastane po stanovniku na dan 1 kg čvrstih otpadaka, a u nekim razvijenim zemljama su te količine otpada daleko veće. Najveći udio u komunalnom otpadu čini kućni otpad, odnosno otpad iz domaćinstva, koji svakodnevno nastaje u stambenim prostorijama individualnog i kolektivnog smještaja. Jedan dio otpada čine materije organskog porijekla tj. ostaci od prerade i konzumiranja hrane, kao i tzv. zeleni otpad (lišće, trava, itd.) Najvažnija osobina zelenog otpada je da brzo truli i da se lako razgrađuje, uz širenje neprijatnih mirisa. Drugi veliki dio kućnog otpada čine otpaci neorganskog porijekla, koji mogu biti sagorljivi (karton, papir, plastika, tekstil, guma, koža, namještaj) i nesagorljivi (staklo, metal-konzerve, bijela tehnika i dr.). U sastav komunalnog otpada ulazi i komercijalni otpad. Ovaj otpad je po sastavu vrlo sličan kućnom otpadu. Dio industrijskog otpada, tačnije neopasan industrijski otpad, takođe ulazi u sastav komunalnog otpada. To su najčešće otpaci od prehrambene, tekstilne industrije, zatim, razni drveni i metalni predmeti, šljaka iz kotla za sagorijevanje, staro gvožđe i dr., uglavnom otpad koje se ne razlikuje mnogo od

kućnog. Neopasan medicinski otpad spada u komunalni. To je onaj dio otpada iz zdravstvenih ustanova koji nema karakter patološkog, infektivnog, radioaktivnog, hemijskog i koji svojim oblikom ne predstavlja opasnost od mehaničkog povređivanja. U komunalni otpad se ubraja i otpad sa javnih površina – ulica, trgova, travnjaka, aleja, itd. Njega čine otpaci dijelom organskog porijekla (lišće, grančice, trava, otpaci od hrane, uginule životinje i dr.), a dijelom neorganskog porijekla (papir, kutije od cigareta, te druga sitna ambalaža). Ostale vrste otpada ne spadaju u komunalni i prema zakonskoj regulativi iz oblasti upravljanja otpadom se ne smiju miješati sa njim, već zahtijevaju poseban tretman. Ovo pogotovo važi za opasan otpad.

Jedan od glavnih problema sa kojima se svakodnevno suočavamo je upravljanje otpadom. Upravljanje otpadom predstavlja skup aktivnosti koje se preduzimaju radi uklanjanja otpada iz čovjekovog životnog prostora i spriječavanja njegovog negativnog uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Upravljanje otpadom je problem zaštite životne sredine koji zahtijeva prioritetno rješavanje, te je jedno od najzahtjevnijih područja u smislu usklađivanja sa standardima Evropske unije (EU). Rješavanje tog problema i orijentacija prema savremenom upravljanju otpadom jedan su od preduslova za ulazak u EU.

U praksi postoji više načina za tretman otpada: sakupljanje, selektivno razdvajanje, reciklaža, deponovanje i sl. Najčešće primenjivan je postupak odlaganja otpada na deponije. Deponovanje je najstariji, najjednostavniji i najrašireniji način zbrinjavanja otpada. Deponija je specifičan građevinski objekat putem kojeg se na kontrolisan način vrši odlaganje čvrstog komunalnog otpada. Deponija čvrstog otpada ima svoje: tijelo – sadrži čvrsti sabijeni otpad, podlogu - vodonepropustno tlo, bilo u prirodnom stanju ili ostvareno na vještački način, površinu - uređenu završnim prekrivnim slojem i prateće sadržaje. Neblagovremeno i neadekvatno odlaganje otpada, kao i nepravilna neutralizacija njegovog štetnog uticaja može dovesti do ugrožavanja kvaliteta životne sredine. Savremene evropske i svjetske integracije uslovljavaju ispunjavanje izvjesnih normi i uslova koje savremena deponija treba da ispunjava. To se prvenstveno odnosi na formiranje sanitarnih deponija.

## MATERIJAL I METODE RADA

Područje deponije Ramići je sa svim svojim prirodnim elementima pod uticajem antropogene degradacije. Postojeća degradacija odražava se preko zagađenja vazduha, površinskih i podzemnih voda i zemljišta. Zagađenje životne sredine i problemi koji se javljaju najčešće su povezani sa zagađenjem vazduha. Emisije u vazduh sa deponije Ramići nastaju usled dovoženja i istovara otpada, njegovog deponovanja i prekrivanja, razlaganja deponovanog otpada. Deponijski gasovi nastaju kao rezultat brojnih hemijskih, bioloških, fizičkih i drugih reakcija koje su rezultat organskog otpada u aerobnim i anaerobnim uslovima. Pravac i intenzitet kretanja deponijskih gasova kroz slojeve otpada i zemljišta je veoma složen. Gas teži da napusti tijelo deponije onim putem na kojem mu se pruža najmanji otpor. Sa porastom mase otpada u visinu, horizontalni tok gasa je intenzivniji. Količina gasa koji se stvara na deponiji zavisi od količine, vrste i starosti deponovanog otpada, vremena deponovanja, načina održavanja deponije i meteoroloških uslova. Ne postoji obrazac po kom bi se tačno utvrdila količina gasa. Na osnovu iskustvenih podataka, može se zaključiti da se najveće količine deponijskog gasa izdvajaju u prvih 15 godina eksploatacije deponije, dostizanje maksimalnih vrijednosti je u drugoj i trećoj godini. Nakon ovog perioda produkcija gasova ima nagli pad, a nakon dvadesete godine dobija konstantnu vrijednost. U cilju efikasnijeg upravljanja kvalitetom vazduha uspostavlja se jedinstveni funkcionalni sistem praćenja i kontrole stepena zagađenja vazduha i održavanja baze podataka o kvalitetu vazduha. Radi utvrđivanja kvaliteta vazduha na lokaciji regionalne deponije Ramići – Banjaluka u toku 2011. godine izvršena su mjerenja kvaliteta vazduha na lokaciji regionalne deponije.



Slika 1. Ulaz na deponiju



Slika 2. Ulazno – izlazna zona deponije Ramići

Navedena mjerenja obavljena su Pokretnim ekološkim laboratorijem (PEL), Instituta zaštite, ekologije i informatike Banja Luka u skladu sa obavezama definisanim Ekološkom dozvolom. Mjerenja su vršena na dvije lokacije, u zoni uticaja deponije otpada Ramići, odnosno na samoj deponiji (na platou pored prihvatne stanice), koji se nalazi 500 m iznad ulazne kapije prema odlagalištu otpada i na parkingu kod ulazne kapije. Obaveza izvršioca bila je izvršiti mjerenja imisijskih koncentracija relevantnih pokazatelja kvaliteta vazduha što je uključivalo: mjerenje imisijskih koncentracija  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_4$ , THC (ukupnih ugljovodonika) i količine ukupnih lebdećih čestica (ULČ), istovremeno sa mjerenjem mikrometeoroloških parametara: brzina i smjer vjetra, temperatura i relativna vlažnost vazduha. Sa ciljem utvrđivanja kvaliteta vazduha u 2011. godini na lokaciji regionalne deponije vršena su mjerenja kvaliteta vazduha jednom mjesečno (januar, maj i novembar), u trajanju od 24 sata.

Izmjerene koncentracije praćenih polutanata su upoređivane sa zakonom propisanim vrijednostima iz Pravilnika o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha<sup>10</sup> i Odluke o zaštiti vazduha na području opštine Banja Luka<sup>11</sup>, a rezultati mjerenja su prikazani u Tabelama 1, 2 i 3.

## REZULTATI I DISKUSIJA

Regionalna deponija čvrstog otpada Ramići je locirana u sjeverozapadnom dijelu od Banja Luke, na lokalitetu Crkvine u naselju Ramići, na lijevoj strani magistralnog puta (M<sub>4</sub>) Banja Luka – Prijedor na udaljenosti od oko 150 m od puta. Na regionalnu deponiju Ramići komunalni otpad odlaže cijela banjalučka regija koju čine grad Banja Luka, opštine Čelinac, Laktaši, Kotor Varoš, Kneževo, Gradiška, Prnjavor i Srbac. Banjalučka regija predstavlja oko 19% teritorije Republike Srpske, što je 4.718 km<sup>2</sup>. Na ovom području živi oko 440.000 stanovnika, što neosporno govori da je ova regija najgušće naseljena u odnosu na ostala područja, jer u njoj živi oko 30% stanovništva Republike Srpske. Regionalna deponija Ramići je udaljena desetak kilometara od centra grada Banja Luka. Površina područja deponije namjenjenog za deponovanje materijala iznosi 31 ha sa mogućnošću proširenja za još 14 ha. Otpad se na ovoj deponiji odlaže više od tridesetak godina. Lokacija za regionalnu deponiju Ramići je izabrana kao najpovoljnija sa više aspekata: morfologija terena, lokalnih uslova, hidroloških, hidrogeoloških, geoloških, klimatskih uslova, kao i mogućnosti primene zaštite životne sredine i transportnih udaljenosti, broja stanovnika, podzemne

<sup>10</sup> Zakon o zaštiti vazduha (Sl. gl. RS broj 39/05).

<sup>11</sup> Sl. gl. BL broj 13/87.

infrastrukture, seizmičkih karakteristika, izvora otpada, vrste i količine otpada itd. Teren na kojem je formirana deponija je stabilan, podloga je vodonepropusna i ponaša se kao hidrogeološki izolator, zato nije vršena vještačka hidroizolacija dna deponije. U toku 2011.godine na deponiju Ramići je odloženo 103.500 tona mješovitog otpada. Na deponiju Ramići dnevno se doveze i odloži oko 300 tona otpada sa sedamdesetak vozila za dovoz otpada. Dnevni slojevi otpada su dostizali visinu preko 20 m, a tokom deponovanja nisu postavljene perforirane cejevi za odvođenje deponijskih gasova te su se oni nekontrolisano oslobađali iz tijela deponije. To je uzrokovalo pojavu i širenje neprijatnih mirisa i pojavu učestalih požara. Postojala je i stalna opasnost od eksplozija. Na regionalnoj deponiji Ramići započete su intenzivne aktivnosti na sanaciji deponije. Cilj sanacije je da se formira sanitarno uređena deponija koja će zadovoljiti zahtjeve koje propisuju zakonodavstvo Evropske Unije i Republike Srpske, čime bi se dobio prostor za odlaganje otpada za naredni period sa minimalnim negativnim uticajem na životnu sredinu.

Tabela 1. Izmjerene koncentracije praćenih polutanata za mjesec januar 2011. godine

Polutant	Period uzorkovanja	Izmjerena vrijednost	Jedinica mjere	Ciljana vrijednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Granična vrijednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
SO <sub>2</sub>	24 časa	23	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	60	90
	1 čas	36	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	60	90
NO <sub>2</sub>	24 časa	27	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	60
	1 čas	39	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	60
ULČ	24 časa	55	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	75	150
	1 čas	72	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	-
O <sub>3</sub>	8 časova	22	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Visoka vrijednost 120 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Visoka vrijednost 150 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
NO	24 časa	23	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	1 čas	37	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
CO <sub>2</sub>	24 časa	235	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	312	ppm Maksimalna vrijednost		
NO <sub>x</sub>	24 časa	50	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	66	ppm Maksimalna vrijednost		
CH <sub>4</sub>	24 časa	1,4	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	2,7	ppm Maksimalna vrijednost		
THC	24 časa	6,2	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	7,5	ppm Maksimalna vrijednost		

Tabela 2. Izmjerene koncentracije praćenih polutanata za mjesec maj 2011. godine

Polutant	Period uzorkovanja	Izmjerena vrijednost	Jedinica mjere	Ciljana vrijednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Granična vrijednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
SO <sub>2</sub>	24 časa	33	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	60	90
	1 čas	66	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	60	90
NO <sub>2</sub>	24 časa	30	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	60
	1 čas	81	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	60
ULČ	24 časa	59	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	75	150
	1 čas	93	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	-
O <sub>3</sub>	8 časova	78	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Visoka vrijednost 120 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Visoka vrijednost 150 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
NO	24 časa	25	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	1 čas	42	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
CO <sub>2</sub>	24 časa	330	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	620	ppm Maksimalna vrijednost		
NO <sub>x</sub>	24 časa	55	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	123	ppm Maksimalna vrijednost		
CH <sub>4</sub>	24 časa	8,4	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	23,0	ppm Maksimalna vrijednost		
THC	24 časa	17,5	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	33,8	ppm Maksimalna vrijednost		



Tabela 3. Izmjerene koncentracije praćenih polutanata za mjesec novembar 2011. godine

Polutant	Period uzorkovanja	Izmjerena vrijednost	Jedinica mjere	Ciljana vrijednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Granična vrijednost ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
$\text{SO}_2$	24 časa	46	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	60	90
	1 čas	81	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	60	90
$\text{NO}_2$	24 časa	26	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	60
	1 čas	37	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	40	60
ULČ	24 časa	42	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	75	150
	1 čas	88	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	-	-
$\text{O}_3$	8 časova	41	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Visoka vrijednost 120 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	Visoka vrijednost 150 ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )
NO	24 časa	26	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
	1 čas	39	( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )		
$\text{CO}_2$	24 časa	33	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	54	ppm Maksimalna vrijednost		
$\text{NO}_x$	24 časa	52	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	76	ppm Maksimalna vrijednost		
$\text{CH}_4$	24 časa	0,31	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	0,8	ppm Maksimalna vrijednost		
THC	24 časa	0,9	ppm Aritmetička sredina		
	1 čas	1,4	ppm Maksimalna vrijednost		

Analizirajući podatke iz Tabela 1, 2 i 3. može se vidjeti da su izmjerene koncentracije sumpor-dioksida ( $\text{SO}_2$ ) u vazduhu na području deponije Ramići u toku 2011. godine (januar, maj, novembar) u granicama dozvoljenih vrijednosti po Pravilniku o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha. Izmjerene koncentracije azot-dioksida ( $\text{NO}_2$ ) u vazduhu na ispitivanoj lokaciji su u granicama dozvoljenih vrijednosti u svim ispitivanim periodima, osim u maju u toku 1 h mjerenja kada su dati polutanti izmjereni u znatno većim koncentracijama od dozvoljenih vrijednosti i iznosile su  $81 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Prisustvo ukupno lebdećih čestica (ULČ) na ispitivanom području je u granicama dozvoljenih vrijednosti u svim ispitivanim periodima. Izmjerene koncentracije ozona ( $\text{O}_3$ ) u vazduhu na području deponije Ramići su u svim ispitivanim periodima se kretale u granicama dozvoljenih vrijednosti. Prisustvo azot-monoksida (NO) u vazduhu na datoj lokaciji je približnih vrijednosti i kreće se od 23 do  $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$  u periodu 24 h mjerenja. U toku 1 h mjerenja dati polutant je približnih vrijednosti, osim u maju gdje su koncentracije NO prisutne u većim

koncentracijama i iznose  $42 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Izmjerene koncentracije ugljen-dioksida ( $\text{CO}_2$ ) u vazduhu na ispitivanoj lokaciji su prisutne u većim koncentracijama u toku maja, a najmanje u novembru. Koncentracije azotnih oksida ( $\text{Nox}$ ) u vazduhu na području deponije Ramići su približnih vrijednosti (50 – 76 ppm) u granicama dozvoljenih vrijednosti, osim u maju u toku 1 h mjerenja gdje su prisutne maksimalne vrijednosti 123 ppm datog polutanta. Prisustvo metana ( $\text{CH}_4$ ) u vazduhu na ispitivanom području je u maju i izmjerene su vrijednosti od 8,4 ppm, a 1 h mjerenje pokazuje maksimalnu koncentraciju datog polutanta što iznosi 23 ppm. Izmjerene vrijednosti ukupnih ugljovodonika (THC) u vazduhu na posmatranom području su približnih vrijednosti, osim u maju, gdje su vrijednosti aritmetičke sredine 17,5 ppm datog polutanta, a maksimalne vrijednosti datog polutanta su 33,8 ppm.

## ZAKLJUČAK

1. Regionalna deponija Ramići u pogledu svog funkcionisanja i nastojanja da se njenim egzistiranjem ne ugrozi prirodni ekosistem okruženja, zasnovana je od samog početka na viziji da odlagalište otpada bude jedan zatvoren sistem sa svim potrebnim elementima zaštite, te da kao takva neće imati negativnih uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi.
2. Takvo odlagalište nakon svoje osnovne namjene i zatvaranja uklapaće se u prirodno okruženje.
3. Sa ciljem utvrđivanja kvaliteta vazduha na području regionalne deponije Ramići vršena su mjerenja kvaliteta vazduha jednom mjesečno u trajanju od 24h i 1h u toku ispitivane godine.
4. Mjerenja su vršena na dvije lokacije ito na platou iznad kontejnera radnika i na parking u kod ulazne kapije.
5. Izmjerene koncentracije praćenih polutanata su upoređivane sa zakonom propisanim vrijednostima iz Pravilnika o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha i potvrđeno da su koncentracije praćenih polutanata u vazduhu u granicama dozvoljenih vrijednosti.
6. Nastavkom planiranih aktivnosti na sanaciji regionalne deponije Ramići i izgradnji sanitarne deponije uticaj deponije na kvalitet vazduha na datom području će biti minimiziran.

## LITERATURA

1. Vujić G. (2009): Održivo upravljanje otpadom. Fakultet tehničkih nauka, Novi Sad
2. Jahić M. (2006): Sanitarne deponije. Univerzitet u Bihaću, Tehnički fakultet, Bihać
3. Ćorović A. (2008): Upravljanje komunalnim čvrstim otpadom. Univerzitet Crne Gore, Građevinski fakultet, Podgorica
4. Studija uticaja na životnu sredinu regionalne deponije Ramići. Institut za građevinarstvo "IG" Banja Luka, 2007. godine
5. Studija upravljanja čvrstim otpadom za regiju Banja Luka. Urbanistički zavod Republike Srpske, Banja Luka, 2002. godine
6. Pravilnik o monitoringu kvaliteta vazduha (Sl. gl. RS broj 39/05)
7. Pravilnik o graničnim vrijednostima kvaliteta vazduha (Sl. gl. RS broj 39/05)
8. Zakon o zaštiti životne sredine (Sl. gl. RS broj 28/07)
9. Zakon o zaštiti vazduha (Sl. gl. RS broj 39/05)

## **INFLUENCE OF REGIONAL WASTE LANDFILL „RAMIĆI“ NEAR BANJALUKA AT AIR QUALITY**

Obrenija Kalamanda<sup>1</sup>, Ljiljana Stojanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet za poslovne studije, Banja Luka, obrenija2009@hotmail.com

<sup>2</sup>Projekt a.d, banja luka, ljilja\_stojanovic@blic.net

The occurrence of solid waste generation is present from the earliest period of human civilization, which is a direct product of man's life and work, regardless of whether it exists individually or as part of the rural and urban areas. Generation of waste materials include those activities in which the materials come in a such state that no longer have use value and are collected for disposal in a designated place.

During the depositing of waste are possible some impacts on the environment or environmental accidents: the outbreak and spread of fire, possibility of contamination of land and waterways and groundwater in the event of inadequate wastewater treatment, delivery of waste paper and light waste by wind, spreading odor and smoke, uncontrolled separation of gases in concentrations threatening the biodiversity of flora and fauna, as well as to human health and air pollution by dust and other small particles.

For the assessment of the current impact of landfill on the environment, it is necessary to know, among other things, and the composition of waste.

The aim of our study was to determine the air quality at the regional landfill Ramići during 2011. Measurements of air quality were carried out once a month for 24 hours at two locations. The concentration of pollutants: sulfur - dioxide, nitrogen - dioxide, nitrogen - monoxide, nitrogen oxides, carbon - dioxide, ozone, total suspended particulate matter, total hydrocarbons, methane and non-methane hydrocarbons.

Measured concentrations of pollutants were compared with the statutory values of the Regulations on limit values for air quality.

**Key words:** landfills, air quality, pollutant

## **SOME DATA ABOUT PLANT BUGS (MIRIDAE, HEMIPTERA) FROM THE HABITATS OF KAVAJA REGION**

**Scientific paper**

Eltjon Halimi\*, \*Anila Paparisto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Biology, Faculty of Natural Sciences; University of Tirana, Albania  
eltjonhalimi@hotmail.com

<sup>2</sup> Department of Biology, Faculty of Natural Sciences; University of Tirana, Albania anila.paparisto@fshn.edu.al

Systematic and ecological data about true bugs (Miridae, Hemiptera), were collected during the period of time 2010 - 2012 in the coastal habitats of the Kavaja region, Albania. About 76 individuals were analyzed, which represented 21 species, shared in 15 genera. The genera *Deraeocoris* is the most represented with 3 species or frequency 14.29%) respectively. Most of the species, about 14 species or 66.67% of total studied species, were found in habitats of Mount Robit. Based on the Jaccard Index of Similarity coefficient, Mount Robit and Golem areas showed higher similarity, about 43.75% than the other stations that means similarity with each-other in ecological factors and habitats. About 9 species, or more than 42.86% of all species found, were Palearctic.

**Keywords:** True Bugs, Albanian Hemiptera, Coastal Habitats, Kavaja Region

### **INTRODUCTION**

The family of Miridae Hahn, 1831 (plant bugs), presents a considerable number of species on Hemiptera, approx. 9800 species (1), but this number can reach up to 20000 (2). They possess a number of same characteristics constantly presented in the entire family, with a minimum value of length 2-4 mm to a maximum of 10-11 mm. Some distinguishable characteristics are their oval shape, extended, ellipsoidal, and colorful from dark, bright and vermilion. They are encountered in all continents, and some species are classified as cosmopolitan. Due to their features they are applied as integrated biological weapons (3; 4; 5; 6). It is evaluated that these insects can damage the agricultural crops (7; 8). In that family dominate phytophagous, but also are present some predators (6; 9; 10). The hemelytra are constituted by clavus and corium, and the triangle structure, cuneus (11). This paper presents our study on the species belonging to this family for Kavaja.

### **Material and Methods**

The biological material is collected during the expeditions of 2010-2012 in the habitats of Kavaja, for the Spille, Mount Robit, Bardhore and Golem stations.

Samplings of the biological material were realized randomly in the May-September period, respectively during the 0900-1500 day hours.

Entomological mowing nets of 80cm diameter, aspirators and Pitt's traps were employed. Mowing with Entomological nets is achieved according to the diagonals for surfaces of 100 m<sup>2</sup> (10m x 10m), passing five times across each square' diagonal according to the applied method of Colas (1969).

After collection, the individuals are placed in plastic bottles, labeled with the date and station. The fine biological materials are placed in plastic flacons 150-200 cc. they were sent to the scientific laboratory and preserved in bottles of ethanol solution 95%, acetic acid, distilled water in v:v:v (80:5:20 ml) and some ether drops (12; 13). Determination of the collected material was analyzed by observing with stereomicroscope ZEISS (Carl Zeiss), and use of determination keys to this family, and previous collections (14; 15; 16; 17; 18, 19).

## RESULT AND DISCUSSIONS

In this study are determined species of the Miridae family, by listing them in the table according to the encountered species in the habitats of Kavaja region, accompanied by the number of individuals and the sites for every station where they encountered Spille, Mount Robit, Bardhore and Golem, and their Zoogeographic region (Table 1).

Table 1: List of species for Miridae Family

No.	Scientific name	Nr.ekze.	Spille	M.Robit	Bardhore	Golem	Zoogeographic region
1	Genus Adelphocoris						
1	Adelphocoris lineolatus Goeze, 1778	9	+		+	+	Palearctic
2	Adelphocoris vandalicus Rossi, 1790	3		+	+		Mediterranean
2	Genus Anapomella						
3	Anapomella arnoldii V.G Putshkov, 1961	4		+		+	Palearctic
3	Genus Capsus						
4	Capsus wagneri Remane, 1950	3	+				European
4	Genus Daraeocoris						
5	Deraeocoris lutescens Schilling, 1837	2	+	+		+	Mediterranean
6	Deraeocoris schach Fabricius, 1781.	5		+	+		Mediterranean
7	Deraeocoris serenus Douglas & Scott, 1868	2		+			Euro-Asiatic
5	Genus Halticidae						
8	Halticidae punctulata Reuter, 1091	4	+		+		Euro-Asiatic
6	Genus Heterocapillus						
9	Heterocapillus tigrisipes Mulsant, 1852	5		+		+	Mediterranean
7	Genus Lopus						
10	Lopus decolor Fallén, 1807	3		+			Holarctic
8	Genus Lyguys						
11	Lygus pratensis Linnaeus, 1758	6	+	+			Palearctic
12	Lygus punctatus Zetterstedt, 1839	3		+	+	+	Euro-Siberian
9	Genus Macrophus						
13	Macrolophus pygmaeus Herrich – Schäffer, 1835	1		+			Palearctic
14	Macrolophus costalis Fieber, 1858	3	+		+		Mediterranean
10	Genus Macrotylus						
15	Macrotylus atricapillus Scott, 1872	3		+		+	Euro-ballkanic
11	Genus Orthocephalus						
16	Orthocephalus brevis Panzer, 1798	4	+	+			Palearctic
12	Genus Orthops						
17	Orthops kalmi Linnaeus, 1758	4		+		+	Palearctic
13	Genus Phytocoris						
18	Phytocoris insignis Reuter, 1876	2				+	Euro-Mediterranean
19	Phytocoris pini Kirschbaum, 1856	2		+		+	European
14	Genus Piezocranum						
20	Piezocranum medvedevi V.G. Putshkov, 1961	3		+			Palearctic
15	Genus Polymerys						
21	Polymerus cognatus Fieber, 1858	5	+			+	Palearctic
22	Polymerus vulneratus Panzer, 1806	3		+	+		Palearctic

The scientific determination of the collected materials in this study presents 76 individuals of the Miridae family to the Kavaja, represented by 15 genera and 21 species (Table 2).

Table 2: Number of species according to their genera

No	Scientific name	Number of species	Species frequency (%)
1	Adelphocoris	2	9.52
2	Anapomella	1	4.76
3	Capsus	1	4.76
4	Deraeocoris	3	14.29
5	Halticidae	1	4.76
6	Heterocapillus	1	4.76
7	Lopus	1	4.76
8	Lygus	2	9.52
9	Macrolophus	2	9.52
10	Macrotylus	1	4.76
11	Orthocephalus	1	4.76
12	Orthops	1	4.76
13	Phytocoris	1	4.76
14	Piezocranum	1	4.76
15	Polymerus	2	9.52

Analysis of the data give evidences that based on the diversity, the genera *Deraeocoris* is represented by higher number of species, 3 species or by 14.29 % of the overall species; the genera *Adelphocoris*, *Lygus*, *Macrolophus* and *Polymerus* are represented by 2 species or 9.52%; the genera *Anapomella*, *Capsus*, *Halticidae*, *Heterocapillus*, *Lopus*, *Macrotylus*, *Orthocephalus*, *Orthops*, *Phytocoris*, *Piezocranum* and *Polymerus* by 1 specie or 4.76%.

Analysis of the diversity of habitats where this study is conducted, based on the number of the species for each station, the station Mount Robit is presented by 16 species, or 66.67%, followed by Golem with 10 species, or 42.86%, Spille station by 8 species, with 38.10%, and finally stations of Bardhore by 7 species, or 33.33%. (Table 3).

Table 3: Number of species according to sampling stations

Station	Species number	Species frequency
Spille	8	38.10
M. Robit	16	66.67
Bardhore	7	33.33
Golem	10	42.86

Calculation of the coefficient of similarity Jaccard gave an indication on the species similarity among the stations (20). In the table are presented the numbers of common species C, according to the stations, and the coefficient of similarity CJ for each station (Table 4).

The stations represent according to their geographical spreading, a high level of diversity in ecological conditions and habitats. Based on that situation, another effort is addressed to the constructing of the correlation among the species to put in light the influence of these conditions in the spreading of the species, by keeping in mind that even the species own their ecological valence. Analysis of the data give indication that the highest coefficient of species similarity belongs to the Mount Robit and Golem stations by 43.75%, followed by similarity among the Spille and Bardhore by 25.00%, between Mount Robit and Bardhore by 23.52%, The lowest similarity stands among Spille and Mount Robit with 15.78%, Spille and Golem, Bardhore and Golem with 14.28%.

Table 4: Number of species and similarity coefficient according to the sampling stations

	Spille	M.Robit	Bardhore	Golem
Spille		C = 3 CJ = 15.78%	C = 3 CJ = 25%	C = 2 CJ = 14.28%
M.Robit			C = 4 CJ = 23.52%	C = 7 CJ = 43.75%
Bardhore				C = 2 CJ = 14.28%

Analysis of the similarity based on the species distribution; give indication on the affinity of species distribution between the studied stations, and impact of the ecological factors in overall, but specially the anthropogenic factor impact.

Analysis of the species distribution for the zoogeographic regions (Table 5 ), the region presented by the highest level of species, which constitutes the nucleus of the Miridae family is the Palearctic by 9 species, or 42.86%; and consecutively the Mediterranean region by 5 species or by 23.81%, European and Euro-Asiatic and by 2 species, or 9.52%, while Holarctic, Euro-Siberian, Euro-Balkanica by 1 specie, or 4.76%.

Table 5: The number of species according to Zoogeographic regions

Zoo-geographic region	Number of species	Species frequency
Holarctic	1	4.76
Palearctic	9	42.86
European	2	9.52
Euro – Siberian	1	4.76
Euro- Asiatic	2	9.52
Mediterranean	5	23.81
Euro- Balkanic	1	4.76
TOTAL	21	100.00

## CONCLUSIONS

This study presents that analysis of 76 exemplars for the Miridae Family, in the habitats of Kavaja, distributed in 15 genera and 21 species. It was concluded that a higher diversity belongs to Deraeocoris genera by 3 species, or 14.29 % of the overall species encountered.

The Mount Robit station dominates related to the diversity of species by 14 species, or 66.67%, while the Bardhore station was presented by the smallest number of species, only 7, or 33.33%.

The maximum value of the species similarity belongs to the Mount Robit and Golem by 43.75%, while the minimum value of the similarity belongs to the Spille and Golem, Bardhore and Golem with 14.28%.

More represented is the Palearctic Zoogeographic region by 9 species, or 42.86%. Holarctic, Euro-Siberian, Euro- Balkanic with only one species, or 4.76%.

## REFERENCES

1. Schuh, R.T.: Plant bugs of the World (Heteroptera: Miridae): Systematic catalog, distributions, host list, and bibliography. New York Entomological Society. 1329. (1995).
2. Henry, T. J., A. G Wheeler, Jr: Family Miridae Hahn, 1833; (Cassidae Burmeister, 1835). The plant bugs. Catalog of the Heteroptera, or True Bugs, of Canada and the Continental United States. E. J. Brill, Leiden and New York. (1988).
3. Gennaro, V.: Lotta biologica e integrate. Liguori Editore. Napoli. (1977).

4. Miller, N.C.E.: The Biology of the Heteroptera 2nd Ed. Hill, London. (1971).
5. Pollini, A.: Manuale di entomologia applicata. Edagricole. Bologna. ISBN 88-506-3954-6. (2002).
6. Tremblay, E.,: Entomologia Applicata; Volume Generalità e mezzi di controllo; Collembolli-Riconti; Liguori Editore. (1990).
7. Servadei, A., S. Zangheri, L. Masutti: Entomologia generale ed applicata. CEDAM. Padova,. pp. 300, (1972).
8. Silvestri, F.: Compendio di Entomologia Applicata. Parte Specialie. Portici Tipografia Bellavista. (1939). Vol I. pp. 204-313.
9. Tremblay, E.: Entomologia applicata. Volume II Parte I. 1a ed. Napoli, Liguori Editore. (1981). pp 61. ISBN 978-88-207-1025-5.
10. Carvalho, J.C.M., W.C. Gagnè: Miridae of the Galapagos Islands (Heteroptera). In: Proceedings of the California Academy of Sciences (fourth series). USA. (1968), 36(7): 147–219.
11. Wagner, E., Weber, H.H.: Die Miridae Hahn, 1831, des Mittelmeeraumes und Der Makaronesischen Inseln (Hemiptera, Heteroptera). Nachträge zu den Teilen 1-3. Entomol. Abh. Mus. Tierk. Dresden, 42 (Sup.): 1-96. (1978).
12. Colas, G.: Guide de L'Entomologist. Edition N. Boubée & C-ie Paris. (1969) pp. 2-87, and 205-291.
13. Chapman, R.F.: The Insects". Structure and Function 4th Ed. University Press. Cambridge. (1988),
14. Aukema, B., C. Rieger: Catalogue of the Heteroptera of the Palearctic Biology and Diversity' Published by OXFORD UNIVERSITY PRESS. 2nd Ed. London. (1999) pp. 320
15. Dolling, W.R.: The Hemiptera. Oxford University Press. (1991).
16. Drake, C.J., F.A. Ruhoff: Lace-bugs of the world: A catalogue. pp. 43. (1965).
17. Halimi, E., A. Paparisto, D. Topi, K. Misja: "A Contribution to the Knowledge of the True Bugs Miridae (Hemiptera) in the Different Ecosystems in Tirana (Albania)". Presentation in: 2nd International Conference of Ecosystems (ICE-2012). Agriculture University of Tirana. 1 – 6 June Tirane. Proceeding Books Vol. 1: 49-55. (2012).
18. Misja, K.: Rezultate të studimit të gjysëm-krahëfortëve Hemipterëve në Shqipëri. Buletini i Shkencave të Natyrës Nr. 1-2 Tiranë. (1973). (Albanian).
19. Servadei, A.,: Fauna d'Italia. Rhynchota: Heteroptera, Homoptera, Auchenorrhyncha. Edizione Calderini. Bologna. (1967). Pp. 202-234.
20. Jaccard, P.: Étude comparative de la distribution florale dans une portion des Alpes et des Jura. Bulletin del la Société Vaudoise des Sciences Naturelles. (1901). 37, 547-579.



## TERRESTRIAL MACROINVERTEBRATES OF SEED BUGS (*LYGAEIDAE* *HEMIPTERA*) IN ECOSYSTEMS OF TIRANA REGION, FROM CENTRAL ALBANIA

Scientific paper

Eltjon Halimi<sup>1</sup>, \*Anila Paparisto<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Biology, Faculty of Natural Sciences; University of Tirana, Albania  
eltjonhalimi@hotmail.com

<sup>2</sup> Department of Biology, Faculty of Natural Sciences; University of Tirana, Albania anila.paparisto@fshn.edu.al

Studying of the ecological and systematical aspects for the insects family *Lygaeidae* in ecosystems Tirana Region is presented in this paper. The biological material was collected during the period of time 2008-2010. In our study, we determined 87 individuals for this family. The family *Lygaeidae* was presented by 13 genera and 17 species.

The systematical analysis to the *Lygaeidae* family concluded that the genera *Lygaeus* was presented with the highest number of species by 3 species and frequency 17.65%. Analyzing the material comparing with the sampling stations, was found that Krraba station was presented with highest number of species, 9 species, or frequency 52.94%, while with less species, is Vora and Kruja plain station was found with 4 species, or frequency 23.53%.

Key words: Hemiptera, *Lygaeidae*, Ecosystems, Tirana Region, Albania

### INTRODUCTION

The *Lygaeidae* family includes species ranging from small to middle dimensions, and too small dimensions. A number of them show bright colors, red, black and yellow, but mainly they are dominated by the red and black colors (1, 2). They are distinguished by two simple eyes and two composed eyes, while their head is very small. They have one trumpet with four segments, and their antennas are composed by four segments. Scutellum contains one swelling like Y letter, their legs have composed tarsus from 3 segments (3). They are phytofage species, which feed by seed, but some species can feed also with the vegetative parts, like flowers. In that family are identified some predators (4, 5, 6, 7).

This paper presents our findings on the species belonging to this family for the ecosystems of Tirana region, attempting to give a thorough analyze of the species from this family.

### MATERIALS AND METHODS

The biological material was collected during the expeditions of 2008-2010 peroid in the ecosystem habitats of Tirana region, on the stations of Dajti, Krraba, Iba, Vora, Farka and Kruja plain. Samplings of the biological material were realized randomly during the May-September period, respectively during the 09<sup>00</sup>-15<sup>00</sup> day hours. Entomological mowing nets of 80cm diameter, aspirators and Pitt's traps were employed. Mowing with Entomological nets is achieved according to the diagonals for surfaces of 100 m<sup>2</sup> (10m x 10m), passing five times across each square' diagonal (8, 9). After collection, the individuals are placed in plastic bottles, labelled with the date and station. The fine biological materials are placed in plastic flacons 150-200 cc. they were sent to the scientific laboratory and preserved in bottles of ethanol solution 95%, acetic acid, and distilled

water in 80:5:20 ml, and some ether drops (8; 9). Determination of the collected material was analyzed by observing with stereomicroscope ZEISS (*Carl Zeiss*), and use of determination keys to this family, previous collections, and other article for this family (10, 11, 12, 13).

## RESULTS AND DISCUSSION

In this study were determined species of the *Lygaeidae* family by listing them in the table according to the encountered species in the ecosystem of Tirana for Dajt, Krrabë, Iba, Vora, Farkë and H. Krujë stations.

Table 6: List of species for Lygaeidae family

Nr.	Scientific name	Exemplar number	Dajt	Krrabë	Ibë	Vorë	Farkë	H. Krujë
1	<i>Gjinia Beosus</i>							
1	<i>Beosus quadripunctatus</i> O.F. Müller, 1766	4	+	+	+			
2	<i>Gjinia Geocoris</i>							
2	<i>Geocoris erythrocephalus</i> Le Peletier – Serville, 1825	4		+		+		+
3	<i>Gjinia Graptopeltus</i>							
3	<i>Graptopeltus lynceus</i> Fabricius, 1775	2	+		+			
4	<i>Gjinia Heterogaster</i>							
4	<i>Heterogaster urticae</i> Fabricius, 1775	3		+			+	
5	<i>Gjinia Ischnodemus</i>							
5	<i>Ischnodemus sabuleti</i> Fallén, 1826	2	+	+				+
6	<i>Ischnopeza hirticornis</i> Herrich-Schäffer, 1850	2			+			
6	<i>Gjinia Kleidocerys</i>							
7	<i>Kleidocerys resedae</i> Panzer, 1797	2				+	+	
7	<i>Gjinia Lygaeus</i>							
8	<i>Lygaeus equestris</i> Linnaeus, 1758	3	+		+			
9	<i>Lygaeus pandurus</i> Scopoli, 1763	5		+				
10	<i>Lygaeus saxatilis</i> Scopoli, 1763	42	+			+	+	
8	<i>Gjinia Metopoplax</i>							
11	<i>Metopoplax origani</i> Kolenati, 1845	2		+				
9	<i>Gjinia Nysius</i>							
12	<i>Nysius graminicola</i> Kolenati, 1846	2					+	+
13	<i>Nysius senecionis</i> Schilling, 1829	2		+	+			
10	<i>Gjinia Orsillus</i>							
14	<i>Orsillus maculatus</i> Fieber, 1861	3			+	+		
11	<i>Gjinia Pezocoris</i>							
15	<i>Pezocoris apicimacula</i> Costa, 1853	2		+				+
12	<i>Gjinia Platyplox</i>							
16	<i>Platyplox salviae</i> Schilling, 1829	3			+			
13	<i>Gjinia Tropidothorax</i>							
17	<i>Tropidothorax leucopterus</i> Goeze, 1778	4	+	+			+	

From analyzing of the scientific material collected in the area under study, a total of 87 encountered individuals, were presented by 13 genera and 17 species belonging to the *Lygaeidae* family (Table 2).

Table 7: Species numbers according to the genera for the *Lygaeidae* family

No	Scientific name	No. of Species	Species frequency
1	<i>Beosus</i>	1	5,88
2	<i>Geocoris</i>	1	5,88
3	<i>Graptopeltus</i>	1	5,88
4	<i>Heterogaster</i>	1	5,88
5	<i>Ischnodemus</i>	2	11,76
6	<i>Kleidocerys</i>	1	5,88
7	<i>Lygaeus</i>	3	17,65
8	<i>Metopoplax</i>	1	5,88
9	<i>Nysius</i>	2	11,76
10	<i>Orsillus</i>	1	5,88
11	<i>Pezocoris</i>	1	5,88
12	<i>Platyplax</i>	1	5,88
13	<i>Tropidothorax</i>	1	5,88

Analysis of the results based on the diversity for the *Lygaeidae* family, Genera *Lygaeus* is the most represented by 3 species or by 17.65%, followed by *Ischnodemus* and *Nysius* genera by 2 species or species frequency 11.76%. Other genera: *Beosus*, *Geocoris*, *Graptopeltus*, *Heterogaster*, *Kleidocerys*, *Metopoplax*, *Orsillus*, *Pezocoris* *Platyplax* and *Tropidothorax* were represented with only one species, or species frequency 5.88%.

Analyzing of the diversity to the different stations, indicates that most represented regarding to the *Lygaeidae* family, is the Krraba stations by 9 species, or 52.94%, followed by Iba station with 7 species, or 41.18%, Dajti station by 6 species, or 35.29%, Farka station by 5 species, or 29.41%, Vora and Farka by 4 species or 23.52%. (Table 3).

Table 3: The number of species according to the stations

Station	Species number	Species frequency
Dajt	6	35,29
Krrabë	9	52,94
Ibë	7	41,18
Vorë	4	23,53
Farkë	5	29,41

## CONCLUSIONS

This study presents results for 87 exemplars in the ecosystems of the Tirana region. In total are encountered 13 genera and 17 species to the *Lygaeidae* family. Highest diversity to the *Lygaeidae* family is *Lygaeus* genera by 3 species, or 17.65%. To the *Lygaeidae* family, most represented is the Krraba station by 9 species, or 52.94%, while with less species, is Vora and H.Kruja with with 4 species or frequency 23.53%.

## REFERENCES

1. Dolling, W.R.: **The Hemiptera**. Oxford University Press. (1991).
2. Péricart, J.: Hémiptères Lygaeidae Euro-Méditerranéens. Volume Systématique: Seconde Partie. Oxycareninae, Bledionotinae, Rhyparochrominae (1). **Faune de France 84B**: (1998) I-III 1-453, 3.

3. Slater. J.A.: On the Biology and Zoogeography of Australian Lygaeidae (Hemiptera: Heteroptera) with Special Reference to the Southwest Fauna. **Journal of the Australian Entomological Society**. **14**: 47-64. (1975).
4. Servadei, A.: Fauna d'Italia. Rhynchota: Heteroptera, Homoptera, Auchenorrhyncha. Edizione Calderini. Bologna. 202-234 (1967).
5. Miller, N.C.E.: The Biology of the Heteroptera 2<sup>nd</sup> Ed. Hill, London. (1971).
6. Servadei, A., S. Zangheri, L. Masutti: Entomologia generale ed applicata. CEDAM. Padova. p. 300 (1972).
7. Silvestri, F.: Compendio di Entomologia Applicata. Parte Specialie. Portici Tipografia Bellavista. Vol I. p. 204-313. (1939).
8. Colas, G.: Guide de L'Entomologist. Edition N. Boubée & C-ie Paris. (1969), pp. 2-87, 205-291.
9. Chapman, R.F.: The Insects. Structure and Function 4<sup>th</sup>. Ed. University Press. Cambridge. (1988).
10. Aukema, B., C. Rieger: Catalogue of the Heteroptera of the Palearctic Biology and Diversity. Published by OXFORD UNIVERSITY PRESS. (2<sup>nd</sup> ed.). London.. p. 320. (1999).
11. Çağatay, A.: Systematical Studies on the Heterogasterinae of Turkey (Heteroptera: Lygaeidae). In: Türk entomol. Derg. Ankara. Turkey. No. 13 (1) (1989) 5-14..
12. Misja, K.: Rezultate të Studimit të Gjysëmkrrahëfortëve Hemipterëve të Vendit Tonë. *Buletini Shkencave të Natyrës*. 1(2), (1973) 135-147.
13. Halimi, E., A. Paparisto, K. Misja: Some Systematics and Ecological data for True Bugs (Hemiptera) in Some Habitats in Albania. *Journal for Science and Popular Science - Natura Montenegrina*. (2010) 9(3), 469-479.

## **OTHERS**

## IMPACT OF SMOKING PRIOR TO AND DURING PREGNANCY ON THE DEVELOPMENT OF THE PRETERM BIRTH

Scientific paper

\*Sonela Xinxo<sup>1</sup>, Genti Kavaja<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Public Health, Albania

<sup>2</sup>Durres Regional Hospital, Albania

\*corresponding author sonelaxinxo@yahoo.com

Of all the life style risk factors, smoking has strong correlation with preterm birth and the risk is increased in correlation with the amount that the mother used a prior and during pregnancy.

Aim: To determine the impact of the smoking a prior to and during pregnancy on the development of preterm birth in the Albanian context.

Material and methods: During the 2012, a case control study was carried out in the University Hospitals of Obstetrics and Gynecology in Tirana. The case group consists of 200 women who had had preterm delivery (before 37 week of gestation) and the control group consists of 400 women who had had a delivery in term. All women were asked if they have used to smoke prior to pregnancy and during pregnancy during. The logistic regression was used to measure the impact of smoking a prior to and during pregnancy on the development of preterm birth. A  $p < 0.05$  is considered significant.

Results: All the women who used to smoke prior to pregnancy reported to quit smoking during pregnancy. The results indicated a significant higher percentage smoking a prior to pregnancy among women with preterm delivery comparing to this percentage among the women with delivery in term (19 % vs 11%;  $p < 0.05$ ). The crude odd ratio for the development of preterm birth due to the smoking prior to pregnancy is 1.7 with 95 % CI 1.1-2.3,  $p < 0.05$ . This odd ratio is insignificant statistically even after adjustment for social economic determinants OR = 1.7 with 95 % CI 0.9 -4.2,  $p < 0.05$  which mean that the smoking prior to is not an independent factor on development of the preterm delivery

Conclusion: Even the smoking prior to pregnancy should not increase the likelihood of development of preterm birth , it still should considered a risky behavior for wellbeing of the fetus

Key word: preterm birth, smoking a prior to pregnancy, impact

### INTRODUCTION

Premature birth is a major public health problem worldwide . Furthermore, preterm birth is rated as one of the most important single causes of the global burden of diseases in neonatal period . It is associated with increased infant mortality, short and long-term negative effects on health and additional costly care needs [1-2].

The interest of researchers in personal characteristics and lifestyle factors of the mothers is due to the fact that they are modifiable and they affect the incidence of premature birth . The challenge is to accurately measure the impact of these factors because of their complexity [1]

Cigarette smoking is recognized to be among the most prevalent, preventable causes of adverse pregnancy outcomes. Smoking is strongly related to placental abruption, ectopic pregnancies, and placenta previa, reduced birth weight, and infant mortality but the relationship of cigarette smoking to preterm birth is rather modest and not entirely consistent. The influence of smoking on pregnancy outcome is dependent on whether it occurs in the later part of pregnancy, and no

increased risk has been detected for former smokers who quit before the onset of pregnancy or early in pregnancy. Smoking during pregnancy also is generally associated with increased risks of spontaneous abortions.[3-10]

The purpose of the current study was to assess the associations between pre pregnancy maternal smoking and during pregnancy and preterm birth in order to support counseling guidelines aimed at optimizing pre pregnancy health and pregnancy outcomes.

## MATERIAL AND METHODS

The study was designed as a case–control study during 2012. All women who gave birth before gestational week 37 at Obstetrical University hospitals in Tirana were included in the study. Two hundred women who gave preterm birth constitute the women from the cases group. The control group consists of 400 women who gave birth after gestational week 37 at the same hospital during the same year.

Data on socio demographic characteristic (residency, education, age, socioeconomic, civil status) were collected. Women were asked on the smoking habits prior to and during pregnancy.

The statistical analyses were done with SPSS (version 16). The rejection of the null-hypothesis was set to 0.05 (two-sided) in all statistical analyses. Pearson's Chi-square test was used to for testing differences in frequencies between categories. The possible effects of smoking prior to and during pregnancy were measured through logistic regression analyses and the adjusted odds ratios (AOR) were presented with a 95 % confidence interval. In these models, preterm birth was set as dependent variable and identified confounding factors were considered as independent variables.

## RESULTS AND DISCUSION

The socio demographic characteristics of the women included in the study are presented in the table 1/a and 1/b . The urban residency is most reported among women. The most of women reported to have an elementary education and been married in the moment of the interview. Regarding the management of the monthly family income and living condition, most of women reported to be belonged to category “difficult to manage” (43 %) and “with good condition of living” (44%).

Table 1/a The demographic characteristic of the sample

Demographic characteristics	n	%
Residency		
urban	343	57
rural	257	43
Education		
elementary	246	41
High school	191	32
University	162	27
Civil status		
Married	570	95
Divorced	2	0.03
Cohabitation	28	4.97

Table 1/b The economic characteristic of the sample

Economic and living condition	N	%
Level of management of the monthly income		
Easy	230	38
Difficult	256	43
Very difficult	114	19
Living conditions		
Very good	228	38
good	264	44
poor	102	17
Very poor	6	1

In the table 2 is shown the distribution of the smoking prior to and during pregnancy by the type of birth . When women of both groups were asked on smoking prior to and during pregnancy about 11 % of them had used to smoke a prior to but none of them had continue to smoke during pregnancy. Thus the percentage of smoking during pregnancy is zero.

One in five women who belonged to the case group had use to smoke prior to pregnancy and only one in ten women who belonged to the control group had use to smoke prior to pregnancy When the distribution of the smoking prior to pregnancy by the group is statistically analyzed, the difference on percentage among group is significant.

Table 2. Smoking a prior to and during pregnancy

	Total	Preterm birth	Term in birth	P value *
Smoking prior to pregnancy		n(%)	n(%)	0.043
Yes	68 (11)	30 (19%)	38 (11%)	
No	532 (89)	170 (81%)	362 ( 89%)	
Smoking during pregnancy				
Yes	0	-	-	
No	68 (100)	-	-	

\*p value for Pearson Chi square  
p<0.05 is considered significant

As it is shown on the table3, smoking prior to pregnancy increases the likelihood of preterm birth with 1.7 times, but when the impact of smoking a prior to pregnancy is controlled for the socio demographic characteristic, the OR is not any more significant which indicated that smoking prior to pregnancy is not an independent factor on development of the preterm birth

Table 3. The results of the logistic regression on the impact of the smoking prior to pregnancy the development of the preterm birth

Smoking prior to pregnancy	Unadjusted OR	CI 95%	Adjusted OR *	CI 95%
Yes	1.7	1.1-2.3	1.7	0.9 -4.2
No**				

\*adjusted for the residency, education, socioeconomic and civil status

\*\* reference category



## CONCLUSION

The study highlights some aspect on the impact of the lifestyle prior to pregnancy on the adverse outcome of the pregnancy. At the first glance smoking prior to the pregnancy is a risky factor on the preterm birth development. However when the impact of smoking prior to pregnancy on preterm birth is controlled for the socio demographic factor is concluded should do not considered as factor on the preterm birth.

Smoking habit prior to pregnancy seems to be connected to the socio demographic condition as as smoking is more frequently among women with low economic and living condition. On the other side, low economic and living situation is an independent factor on preterm birth development.

However, the smoking prior to pregnancy can worse the wellbeing of mother and affect indirectly on the adverse outcome of the pregnancy. Thus other in-depth study with a proper design should carry out on shedding light on the association between the smoking a prior to pregnancy and adverse outcome of the pregnancy [1-2,9-10].

## REFERENCES

1. IOM. Preterm Birth: Causes, Consequences, and Prevention. The National Academy of Science Press; 2007.
2. March of Dimes, PMNCH, Save the Children, EHO. Born Too Soon: The Global Action Report on Preterm Birth. Eds CP Hoëson, MV Kinney, JE Laën. Eorld Health Organization. Geneva, 2012.
3. Savitz, D.A., Pastore, L.M., Causes of prematurity. In: McCormick MC, Siegel JE, editors. Prenatal Care: Effectiveness and Implementation. Cambridge, UK: Cambridge University Press; 1999. pp. 63–104
4. Cnattingius, S. The epidemiology of smoking during pregnancy: Smoking prevalence, maternal characteristics, and pregnancy outcomes. Nicotine and Tobacco Research. 6(Suppl 2) (2004) S125–S140.
5. Cnattingius, S., Forman, M.R., Berendes, H.W., Graubard, B.I., Isotalo, L. Effect of age, parity, and smoking on pregnancy outcome: A population-based study. American Journal of Obstetrics and Gynecology. 168(1 I) (1993), 16–21.
6. Peacock, J.L., Bland, J.M., Anderson, H.R. Preterm delivery: Effects of socioeconomic factors, psychological stress, smoking, alcohol, and caffeine. British Medical Journal. 311(1995), 531–535.
7. Windham, G.C., Hopkins, B., Fenster, L., Swan, S.H. Prenatal active or passive tobacco smoke exposure and the risk of preterm delivery or low birth weight. Epidemiology. 11(2000), 427–433
8. Wisborg, K., Henriksen, T.B., Hedegaard, M., Secher, N.J. Smoking during pregnancy and preterm birth. British Journal of Obstetrics and Gynaecology. 103(1996), 800–805
9. Saraiya, M, Berg, C.J., Kendrick, J.S., Strauss, L.T, Atrash, H.K., Ahn, Y.W. Cigarette smoking as a risk factor for ectopic pregnancy. Am J Obstet Gynecol. 178 (1998), 493–8.
10. Mutsaerts, M.A.Q., Groen, H., Buitter-Van der Meer, A., Sijtsma, A., Sauer, P.J.J., Land, J.A., Mol, B.W., Corpeleijn, E., Hoek, A. Factors on pregnancy complications and Perinatal outcome. A population-based birth-cohort study: The Gecko Drenthe cohort. Human Reproduction. 29(4) (2014), 824–34

## IMPACT OF CLIMATE CONDITIONS ON THE PATIENTS WITH RHEUMATIC PATHOLOGY

Scientific paper

Genti Kavaja<sup>1</sup>, Sonela Xinxo<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Durres Regional Hospital, Albania

<sup>2</sup>Institute of Public Health, Albania

\*corresponding author gentikavaja@hotmail.com

**Background.** The patients with rheumatic pathology has a higher sensitivity toward the climate conditions compared with the rest of the population.

**Objective.** To assess the impact of weather conditions on pain of patients with rheumatic pain in Albanian background.

**Methods.** Seventy-eight patients with a rheumatology pathology from the district of Durres were included in a prospective study. Patients filled out forms for the presence and degree of pain based on a visual analog scale from 0-100 mm every day for a period of 6 months. The data on temperature and barometric pressure were collected from the local metrological station for the same time. The relationship between temperature, barometric pressure and pain was estimated through using the correlations technique in SPSS. Only a  $p < 0.01$  is considered significant.

**Results.** Temperature and barometric pressure decrease is associated significantly with the increase of the value of VAS (increase of pain) ( $r = -0.345$ ;  $r = -0.137$   $p < 0.01$ ) in patient with arthritis, while in patients with osteoarthritis, only temperature decrease is associated with increase of VAS (increase of pain) ( $r = -0.328$ ,  $p < 0.01$ ).

**Conclusions.** These results support the theory that climatic conditions (temperature and barometric pressure) affecting the nature rheumatic pain. This interpretation can be used in choose of treatment methods (pharmacological and non-pharmacological) in patients with rheumatoid pathology

**Key word:** VAS, rheumatoid arthritis, osteoarthritis, climatic condition

### INTRODUCTION

In our daily clinical practice, the complains of rheumatologic patients about articular pains that aggravated or exacerbated by the climate condition are frequently. The efforts to find a relationship between the change of climate condition and articular pain are early. However, the evaluation of these effects has been the subject of several clinical studies in where are given conclusion on the impact of climatic change on articular pains during rheumatic diseases [1-3].

Findings of several studies shows that the climate changes play a very significant role in relieving or aggravation of rheumatic pain among 75 to 90% of patients with rheumatic pathology. In the vast majority, the clinical studies are based mainly in patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis [4-6].

Durres is a city with a Mediterranean climate with presence of four seasons of the year. The extreme temperature differences between indoors and outdoors facilities are generally small.

The aim of the study was to evaluate the influence of two climate elements (temperature and barometric pressure) on articulation pain in patients with rheumatic pathology and to identify any possible relationship between pain and climate conditions.

## MATERIALS AND METHODS

The study was designed as a prospective one. The patients participated in study were Durres residents and diagnosed with one of rheumatic pathologies such as rheumatoid arthritis or osteoarthritis. Patients should not have relevant changes in therapy until at least 1 month before the start of the study. The degree of pain was assessed by VAS (visual analog scale) from 0 to 100 mm. Data on the degree of pain were completed by patients every day for a period of 6 months and were taken at periodic visits of patients every month.

Climatic elements. Data on climate elements (temperature and barometric pressure) during 6 months of study were taken from the office of the city meteorological service. Data were taken every day at 8:00 AM and 8:00 PM. For the purposes of the study were used averages of the values obtained. The minimum temperature (in degrees Celsius) was measured with a thermometer with alcohol while the maximum temperature was measured with a mercury thermometer. Barometric pressure (millibar) data was received from the device in use and was adapted based on the level of the sea, the local temperature and humidity.

Statistical analysis. To assess any possible relationship between climatic elements (temperature and barometric pressure) and pain technique was used bivariate correlation. All statistical procedures were performed by SPSS 16. In all cases, the data were significant for a  $p < 0.01$

## RESULTS

Seventy eight patients were included in the study from April to September 2014. Forty six patients were diagnosed with rheumatoid arthritis (RA) and 32 with osteoarthritis (OA), based on the criteria of the American College of Rheumatology. The average age of patients with AR was  $48.5 \pm 6.5$  years and patients with OA was  $62.5 \pm 8.7$  years.

In the table 1 are given the mean and deviation standard on the monthly temperature and barometric pressure and VAS value for patient with rheumatoid arthritis and osteoarthritis.

Table 1. The mean and standard deviation on monthly temperature, barometric pressure, VAS values.

Month	Temperature (in Celcius)	Barometric pressure (mbar)	VAS in RA (mm)	VAS in OA (in mm)
April	$8.5 \pm 2.3$	$1008 \pm 2.4$	$76 \pm 12.5$	$56 \pm 6.4$
May	$18 \pm 3.4$	$1009 \pm 3.1$	$65 \pm 10.5$	$56 \pm 7.1$
June	$21 \pm 3.7$	$1011 \pm 1.9$	$60 \pm 10.1$	$54 \pm 3.4$
July	$24 \pm 1.9$	$1011 \pm 2.1$	$59 \pm 9.5$	$54 \pm 4.5$
August	$24 \pm 2.1$	$1015 \pm 2.4$	$58 \pm 10$	$53 \pm 6.1$
September	$21 \pm 2.3$	$1014 \pm 2.8$	$62 \pm 11$	$54 \pm 5.4$

It is observed a significant negative relationship between the value of temperature and level of articular pain ( $r = -0.345, p < 0.01$ ) and barometric pressure and level of articular pain ( $r = -0.137, p < 0.01$ ) in patient with rheumatoid arthritis. Meanwhile, among the patient with osteoarthritis only temperature has been observed only negative relationship among the value of temperature and level of pain ( $r = -0.328, p < 0.01$ ).

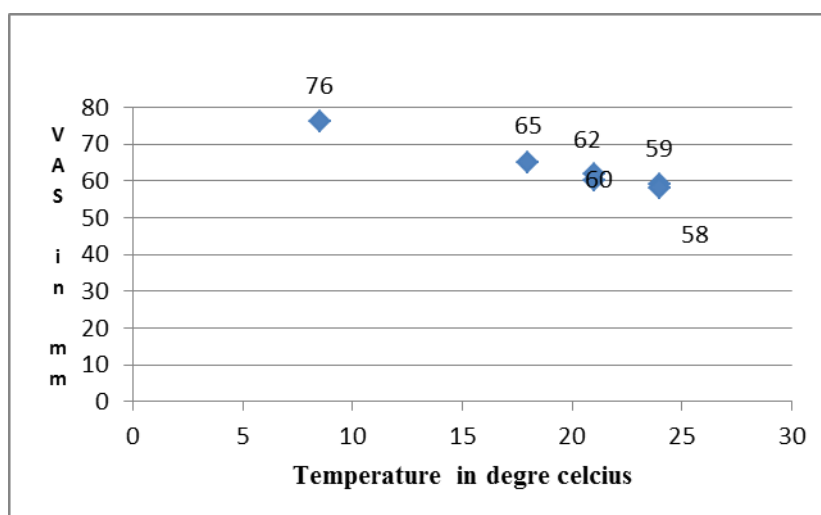


Figure 1 The relationship between the temperature monthly mean and VAS value monthly mean for six months of study in AR patients.

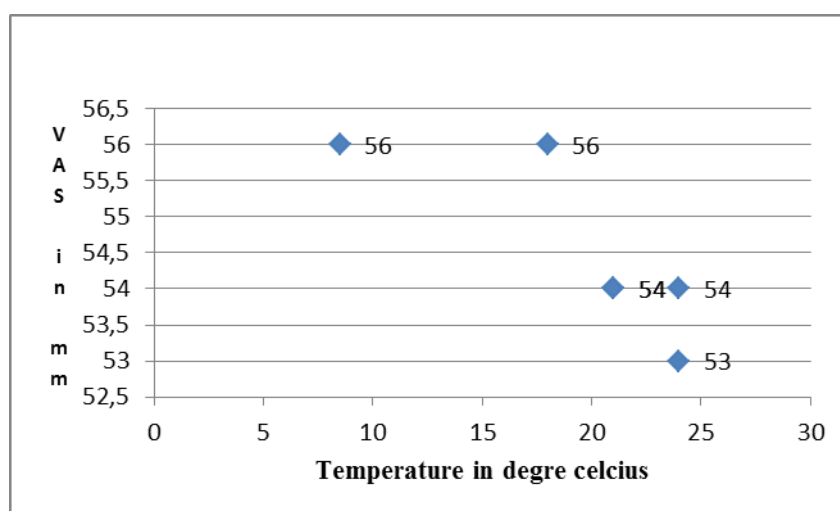


Figure 2 The relationship between the temperature monthly mean and VAS value monthly mean for six months of study in OA patients

## DISCUSSION

Different studies have shown different model of effects of climate elements in rheumatic pain. Sayings and thoughts that climate conditions affect articular pain have been existed before and are still present even nowadays. The results published in the literature are difficult to compare among them because the samples size are small, climate variables, diagnosis and the pain measurement tools are different in each study [7]

Jamison had proposes several mechanisms that can explained the climate change effects on rheumatic pain [8]. The changes of barometric pressure and temperature can increase the stiffness of articulation and cause a transit disorder on the body pressure and thus increase the sensitivity of endings nerve. This condition can aggravate the pain and sometime anticipated the climate change.

Our results showed that patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis have an increase of articularpain as a response to the decrease of temperature and barometric-pressure. These finding are not always consistent with the finding of the other consistent due to the difference on

methodology. Effects of temperatures on rheumatic pain are studied in many cases. Six studies have found a positive relationship between temperature and rheumatic pain (Patberg 1989, Patberg et al. 2002, Patberg et al. 1985, Guedet Weinberger 1990). All the study were carried out in the regions close to sea.

Two study had reported a positive relationship between barometric pressure and rheumatic pain. (Strusberg et al. 2002, Gueddhe Weinberger 1990). In the their study, Gorin et al, showed that articular pain levels in patients with rheumatoid arthritis were higher by decreasing of the temperature and increasing of the barometric pressure [9].

Drane et al, in their study on the impact of climatic conditions, reported that about 60% of patients referred for a sensitivity to climate change and a significant relationship between them and articular pain [10].

In our study, the patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis are affected by low temperatures. Drane et al. have reported similar data and showed a minimal accompaniment, where the temperature is variable with the greatest impact on pain. In related to osteoarthritis, Sibley found that the climate change does not affect significantly in patients, while Guejd and Weinberger referred to more pain during high temperatures and barometric pressure.

On the other hand, Wieve et al, in the study of the climate on the rheumatic pain found that only temperature can affect the pain through the air humidity [11].

In their study, Strusberg et al, showed that climate change through elements such as temperature and barometric pressure, can affect rheumatic pain and it were especially significant related between barometric pressure and pain. The study conducted by the European Project, in where were included with 810 patients with osteoarthritis, showed a significant relationship between temperature and articular pain, which was more specific during the cold months [12]. Patberg et al, on their study with a duration of one year had found a positive relationship between the temperatures and articular pain [13].

Guedi et al, in the study with duration of 5 months in 1990 found a significant link between temperature, barometric pressure and articular pain level [14]. Finding of our study supports the idea that climate elements may have an effect on pain in patients with rheumatic pathology. This is because we found that pain as a dependent variable, adversely affected by temperature and barometric pressure change.

## CONCLUSIONS

The temperature and barometric pressure have an impact on rheumatic pain in patients with rheumatoid arthritis and osteoarthritis. The link between pain and average daily climate change, suggest that there is a connection between pain articular and climatic variables (temperature and barometric pressure). A good understanding of the relationship between pain articular pathology in patients with rheumatic and climate change can help patients and specialists to better understanding and treatment of a pain that is constantly changing.

## REFERENCES

1. Strusberg, I., Mendelberg, R.C., Serra, H.A., Strusberg, A.M. J. Rheumatol. 29 2002 335-338.
2. Acasuso, M., Insua, J.L. Influencia de las variables climáticas sobre la patología musculoesquelética. Rev. Esp. Reumatología 5, (2002) 174-175.
3. Aikman, H. The association between arthritis and the weather. Int. J. Biometeorol. 40(4) 1997 192-199.

4. Sibley, J.T. Weather and arthritis symptoms. *J Rheumatol* 12 1985, 707-10.
5. van de Laar, MAFJ., Moens, B., Van der Stadt, R.J., Van der Korst. J.K. Assessment of inflammatory joint activity in rheumatoid arthritis and changes in barometric conditions. *Clin Rheumatol*, 10 1991, 426-33.
6. Guedj, D., Wienberger, A. Effect of weather conditions on rheumatic patients. *Ann Rheum Dis* 49 1990, 158-9
7. Patberg, W.R., Rasker, J.J. Weather effects in rheumatoid arthritis: from controversy to consensus. A review. *J Rheumatol*, 31 2004, 1327-34.
8. Jamison, R.N. Influence of weather on report of pain. Technical Corner from IASP Newsletter. July/August 1996.
9. Gorin, A.A, Smyth, J.M., Weisberg, J.N., et al. Rheumatoid arthritis patients show weather sensitivity in daily life, but the relationship is not clinically significant. *Pain*, 8 1999, 173-177.
10. Drane, D., Berry, G., Bieri, D., McFarlane, A.C., Brooks, P.. The association between external weather conditions and pain and stiffness in women with rheumatoid arthritis. *J Rheumatol*, 24 1997, 1309-16
11. Wiebe, R. Rasker, P & J. J. Weather effects in rheumatoid arthritis: from controversy to consensus. A review. *The Netherlands Journal of Rheumatology*, 31 2004, 1327-1334.
12. Timmermans, E. J., Schaap, L. A., Herbolzheimer, F., Dennison E. M., Maggi, S., Pedersen, N. L., Castell, M., V., Denkiner, M. D., Edwards, Limongi, M.H., Sanchez-Martinez, F. M., Siviero, P., Queipo, R., Peter, R., van der Pas, S., Deeg, D. J. H., and for the EPOSA Research Group. The Influence of Weather Conditions on Joint Pain in Older People with Osteoarthritis: Results from the European Project on Osteoarthritis *The Journal of Rheumatology* 42(10) 2015, 1885-1892.
13. Patberg, W.R., Nienhuis, R.L.F, Veringa, F. Relation between meteorological factors and pain in rheumatoid arthritis in a marine climate. *J. Rheumatol*, 12 1985, 711-715.
14. Guedj, D., Weinberger, A., Effect of weather conditions on rheumatic patients. *Ann Rheum Dis*, 49 1990, 158-159.

## INTERNET STVARI I BEŽIČNE SENZORSKE TEHNOLOGIJE U TEHNOLOŠKIM SISTEMIMA- MOGUĆNOSTI I IZAZOVI

Stručni rad

Ljilja Šikman<sup>1</sup>, \*Dušanka Stojanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet

<sup>2\*</sup>Univerzitet u Banjoj Luci, Tehnološki fakultet [dusanka.stojanovic@tfbl.org](mailto:dusanka.stojanovic@tfbl.org)

Internet stvari (Internet of things, IoT) je koncept koji nalazi sve masovniju primjenu u različitim oblastima života i rada. U radu su predstavljene mogućnosti i analizirani izazovi koje sa sobom nosi era Interneta stvari. Tehnološko napredovanje i razvoj senzora, aktuatora, skladišta podataka i mrežnih sposobnosti pruža nam uvid u neke od mogućih scenarija budućeg razvoja IoT i bežičnih tehnologija. Analizirani su i izazovi koji se pojavljuju u IoT, te mogući uticaj tih izazova na širenje ovih mreža i na prihvaćenost od strane korisnika.

Ključne riječi: Internet stvari (IoT), bežične senzorske mreže, bezbjednost informacija

### UVOD

Analizirajući pojam sistema, uprkos šarolikosti stavova, može se reći da je sistem sređena cjelina koju čine njegovi elementi povezani na određeni način, a njihovim međusobnim djelovanjem postižu se određeni ciljevi funkcionisanja sistema. Dakle, sistem je sastavljen iz jednostavnih dijelova, komponenata (objekata) određenih svojstava (atributa), između kojih postoje relacije ili interakcije, ili i jedno i drugo [1]. Za donošenje ključnih i strateških odluka u poslovnim i tehnološkim sistemima, najvažniji element predstavlja informacija. U današnjim tehnološkim sistemima i poslovnom okruženju, kvalitet informacije utiče i na sigurnost ljudi i okruženja u kojem ljudi žive i rade. Brza i efikasna obrada informacija znatno utiču na kvalitet sistema, ali isto tako mogu postaviti granice između njegovog uspješnog i neuspješnog funkcionisanja. Svjedoci smo, da današnji sistemi za prikupljanje i obradu informacija čine skup heterogenih, međusobno povezanih elemenata (komponenta) koje prikupljaju, obrađuju, memorišu i distribuiraju podatke i informacije, te obezbjeđuju korektivne procese (mekanizam povratne veze), koje dovode do poboljšanja i ispunjavanja uslova [2]. Posljedica toga je da takvi sistemi integrišu hardver, softver, baze podataka, telekomunikacione jedinice, korisnike i procedure od prikupljanja do obrade podataka, te njihovo prevođenje u informacije pogodne za dalju obradu.

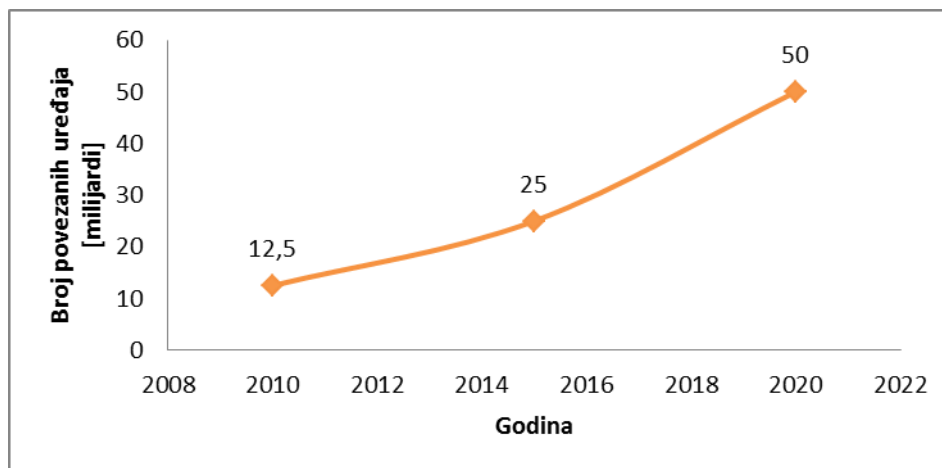
Mašine i predmeti su opremljeni raznim senzorima čime je omogućena integracija fizičkog i virtuelnog svijeta. Softver, računarski i tehnološki sistemi su obogaćeni saznanjima o dešavanju u realnom svijetu i na taj način mogu da donose odluke i reaguju putem raznih aktuatora. Nastala je M2M paradigma i međusobna komunikacija: mašina sa mašinom (*Machine to Machine*, M2M), mašina sa infrastrukturuom (M2I, *Machine to Infrastructure*), mašina sa okruženjem (M2N, *Machine to Nature*), Internet inteligentnih stvari – bez obzira kako da to nazivamo, sve se to dešava oko nas i njegov potencijal je ogroman.

Analizirajući M2M tehnologiju dolazi se do zaključka da je ona dio skupa IoT. M2M čine uređaji koji koriste mrežne resurse da bi komunicirali sa udaljenim aplikacijama ili drugim uređajima, bez direktnog prisustva čovjeka. Time je ostvaren osnovni cilj ove tehnologije nadgledanje i upravljanje – ili drugog uređaja ili okruženja. IoT je koncept koji predstavlja cjelokupan način interakcije

čovjeka sa okruženjem, tj. međusobnu povezanost pametnih uređaja, sa potpunim spajanjem fizičkog i digitalnog svijeta. Istorijski gledano svaka nova tehnologija donosi nove izazove i problematiku, a neki od tih izazova sa tehnološkog i društvenog aspekta će biti predstavljeni u ovom radu. IoT tehnologija je u svakodnevni život čovjeka ušla neprimjetno, ali veoma ubrzano. Kao posljedica primjene IoT i bežičnih senzorskih tehnologija je sigurno da će se promijeniti navike i način na koji živimo.

Ušli smo u novu eru računarskih tehnologija, nastao je Internet stvari (IoT, *Internet of Things*). Izraz "Internet of Things" potiče od MIT Auto-ID center iz 1999. godine [3]. Konkretnije uvođenje pojma IoT je bilo 2005. godine u izvještaju organizacije ITU (ITU-*International Telecommunication Union*) [4]. U Oxfordskom engleskom riječniku je izraz „Internet of things“ prihvaćen kao nova riječ u avgustu 2013. IERC (*IoT European Research Cluster-IERC*) IoT Evropski klaster istraživačkih projekata navodi da je Internet stvari integralni dio budućeg Interneta, te IoT opisuje kao globalnu mrežu međusobno povezanih pametnih uređaja/objekata, koji pružaju mogućnost međusobne komunikacije i komunikacije sa okolinom, razmjenjujući podatke, koji se prikupljaju iz okruženja, dok iniciranje procesa kao reakcije uzrokovane stanjem iz okruženja može biti realizovano sa ili bez direktne veze sa čovjekom [5]. IERC daje i svoju viziju pojma „stvari“ (Things) i definiše ih kao aktivne subjekte u poslovnim, informacionim i društvenim procesima, pri čemu između „stvari“, te između „stvar“ i okoline postoji međusobno djelovanje i komunikacija.

Internet stvari koji je već prerastao u Internet svega (IoE – *Internet of Everything*) je nezaustavljiv proces koji će u budućnosti povezati sve mašine i uređaje sa internetom, ali i međusobno mašine sa mašinom. Gartner navodi da će do 2020. biti do 30 milijardi uređaja povezanih na Internet [6]. Kompanija Cisco (slika 1) i Ericsson u isto vrijeme procjenjuju da će do 2020. taj broj dostići i do 50 milijardi povezanih objekata na Internet [7], [8]. Naglo se proširuje broj uređaja s jedinstvenom IP adresom, čime će biti povećana upotreba IPv6 protokola (može da ponudi  $2^{128}$  adresa).



Slika 1. Procjena broja povezanih objekata na Internetu [7]

U radu će biti analizirane i predstavljene tehnologije koje pružaju usluge, a kroz kratak prikaz Interneta stvari i bežičnih senzorskih tehnologija utvrdiće se mogućnosti i izazovi korištenja ovakvog pristupa.



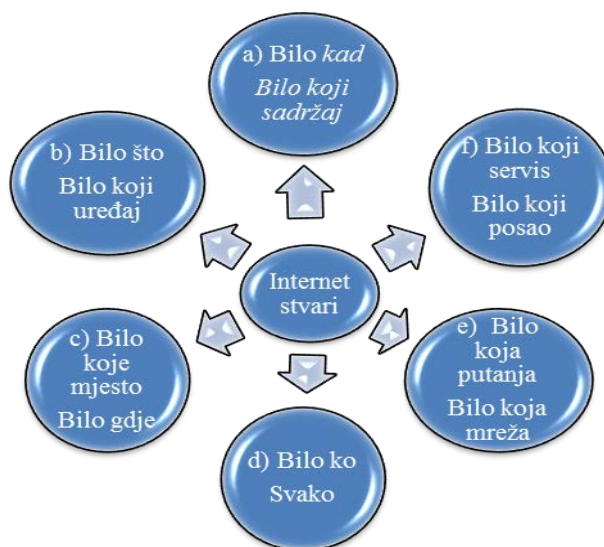
## INTERNET STVARI i WSN

*Koncept IoT* - Integralni dio budućeg Interneta predstavlja koncept IoT. Internet budućnosti se sastoji od postojećeg ali i evoluiranog Interneta i razvoja mreža. Konceptualno IoT se može definisati kao dinamička globalna mrežna infrastruktura sa mogućnostima samokonfigurisanja, zasnovana na standardnim i interoperativnim komunikacionim protokolima. Svoju definiciju pametne okoline predstavio je i Forrester koja glasi: to je upotreba informacionih i komunikacionih tehnologija kako bi se postigla veća svijest, interakcija i efikasnost komponenata kritične infrastrukture, usluga gradske uprave, obrazovanja, zdravstva, javne bezbjednosti, transporta i uslužnih programa [9]. Internet stvari je predstavljen kao koncept i paradigma, koja razmatra rasprostranjene stvari/objekte koji bežičnim i žičanim vezama uz primjenu jedinstvenih adresnih šema imaju sposobnost komunikacije i saradnje jedni sa drugima ili sa drugim stvarima/objektima u cilju stvaranja novih aplikacija i usluga [10]. Termin Internet povezanih računara u budućnosti postaje Internet povezanih stvari. Ranije vizije Internet stvari navode da će ovaj koncept omogućiti ljudima i stvarima da budu povezani. IoT povezanost uključuje "any" odrednicu, te se osnovne karakteristike sistema zasnovanih na Internetu stvari mogu predstaviti kao (slika 2): a) izračunavanje - bilo kada (*anytime*), b) konvergencija - sa bilo čime (*anything*), c) povezanost - bilo gdje (*anyplace*) i d) sadržaj - bilo s kim (*anyone*), a pri tome koristeći e) komunikacija - bilo koju putanju/mrežu (*anypath/network*) i f) kolekcija - bilo koji servis (*anyservice*) [11], [12].

Generalno osobine sistema baziranih na Internetu stvari mogu se prikazati u tri grupe :

- da *sve komunicira* – pomoću bežične komunikacije kod pametnih stvari se obavlja podjela informacija između njih i između međusobno povezanih objekata unutar ad-hoc mreže;
- da se *sve identifikuje* – pomoću digitalnog imena se identifikuju pametne stvari;
- da se *sve interreaguje* – pomoću očitavanja i aktiviranja postojećih mogućnosti pametne stvari mogu interreagovati sa lokalnim okruženjem.

U prošlosti svaki tehnološki fenomen nosio je sa sobom odgovarajuće pozitivne ili negativne posljedice. Time problemi i zahtjevi koje sa sobom nosi Internet stvari zavise prvenstveno od načina na koji se društvo odnosi prema tehnologiji, koje odluke i kakva rješenja donosi [13]. Zbog toga su ogromni izazovi u kontekstu stvaranja „pametnog svijeta“ koji povezuje virtuelni i digitalni fenomen sa realnim svijetom.



Slika 2. Internet stvari - osnovne karakteristike

*IoT i koncept pametnih stvari* - Kada se razmišlja o pojmu pametnih stvari, na samom početku se postavlja pitanje šta je to u savremenoj terminologiji nazvano smart i šta neki predmet čini pametnim. Svjedoci smo da je to dio svakodnevnice komunikacije, posebno mlade populacije. Većina proizvodnih stvari koje nazivamo pametnim sadrže ugrađene procesore (najčešće mikrokontrolere) sa korisničkim interfejsom koji omogućava programabilnost, a time ostvarivanje komandne i upravljačke funkcionalnosti. Osnovu koncepta pametnog svijeta čini automatizacija i elektrifikacija savremenog svijeta, te sveprisutno računarstvo (*ubiquitous computing*) i sveprisutni ugradbeni (*embedded*) sistemi. Svrha korištenja pametnih uređaja je da se kroz adekvatnu integraciju u okviru ugradbenih sistema, obezbjedi i ostvari udaljena komunikacija sa korisnikom. Svaki korisnik kao vlasnik pametnog uređaja želi da sa nekog udaljenog mjesta upravlja sa svojim uređajem (primjer pametna kuća).

Sa aspekta IoT vremena od pametnih stvari/objekata se očekuje da će postati aktivni subjekti u poslovanju, društvenim i informacionim procesima gdje se ostvaruje njihova međusobna komunikacija i da kroz razmjenu podataka sa okolinom „osjete“ i reaguju samostalno kao u stvarnom svijetu i da aktiviranjem procesa koji pokreću akcije, omoguće usluge sa ili bez direktnog prisustva čovjeka [14].

Izazovi koji se nameću u kontekstu razvoja IoT sagrađenog od pametnih objekata traže odgovor na pitanje koja se odnose na arhitekturu sistema, poslovne modele, integrisano upravljanje, razvoj i dizajn, te ljudsko angažovanje. Odgovarajućom klasifikacijom pametnih objekata može se riješiti problematika poput odgovarajućeg balansa za distribuciju funkcionalnosti između pametnih stvari i prateće infrastrukture, modelovanje i prezentacija „inteligencije“ pametnih objekata, programiranje modela [15]. Klasifikacija se vrši na bazi njihove svjesnosti (*awareness*): aktivnosti, politike privatnosti i procesa svjesni objekti/stvari. Prema ovom tumačenju IoT sastavljen od pametnih stvari u stanju je da osjeti, prepozna i reaguje na spoljne događaje. Pametne stvari mogu da otkriju i interpretiraju akcije korisnika, osjete i reaguju na svoju okolinu, analiziraju svoja zapažanja i komuniciraju sa drugim objektima i Internetom. Internet ovog oblika će biti u bliskoj vezi sa Internetom informacija i usluga [16].

## BEŽIČNE SENZORSKE MREŽE (WSN)

Osnovna namjena bežičnih senzorskih tehnologija je mogućnost prikupljanja podataka o fizičkim parametrima okruženja, što je omogućilo primjenu ove tehnologije u mnogobrojnim oblastima. Napredak bežičnih senzorskih mreža (*Wireless sensor networks* – WSN) predstavlja interdisciplinarni problem. Potrebno je ostvariti povezanost, kako u razvoju komunikacionih, hardverskih i softverskih rješenja koja se odnose za komunikacione mreže, tako i razvoj u ostvarivanju senzorskih funkcija, kontrole rada senzorskih platformi i razvoju aplikacija i aplikacionog softvera za krajnje korisnike mreže.

Tehnološki napredak u integrisanim kolima malih snaga i bežičnoj komunikaciji povećao je dostupnost efikasnih, ekonomičnih, veoma malih uređaja za primjenu u aplikacijama na daljinu. Ove karakteristike su poboljšale održivost korištenja senzorskih mreža koje su sastavljene od velikog broja inteligentnih senzora. Ovi inteligentni senzori omogućuju prikupljanje, obradu i analizu bitnih podataka i informacija koje se prikupljaju u različitim okruženjima. Postoje pokretni ili nepokretni, žičani ili bežični senzori. Osnovni nedostatak kod bežičnih senzora je kratak vijek trajanja baterije.

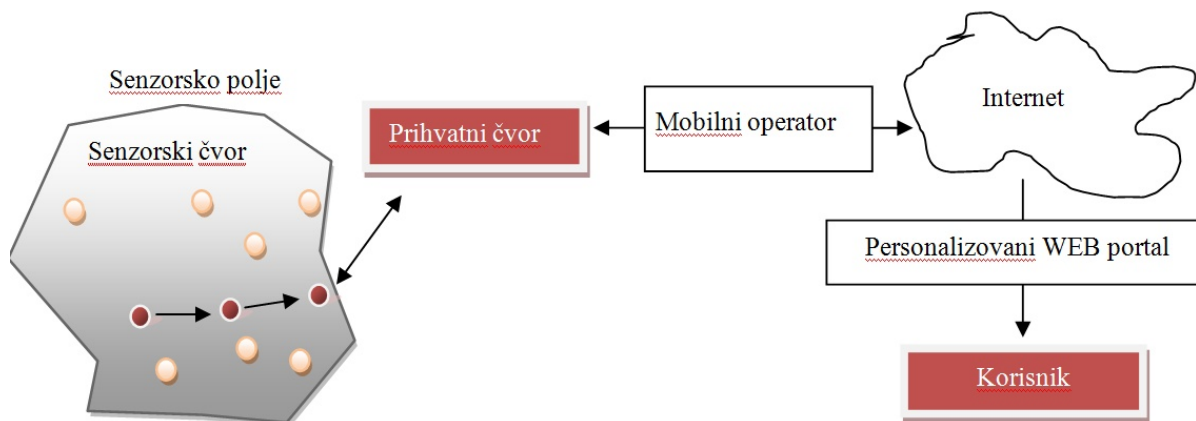
*Princip rada* – Osnovni cilj WSN je prikupljanje i dostavljanje podataka i informacija o okruženju, u skladu sa zahtjevima i potrebama korisnika mreže. Kod standardnih bežičnih telekomunikacionih

mreža je osnovna namjena prenos informacija i podataka pomoću Peer to Peer (isti sa istim/ svaki sa svakim) komunikacije između čvorova mreže. U WSN prikupljanje podataka iz okruženja o fizičkim pojavama (vlažnost, pritisak, temperatura i sl.) i/ili događajima (detekcija predmeta, pokreta) obavlja se korišćenjem aktivnih ili pasivih senzora. Multifunkcionalne platforme u WSN služe za prikupljanje i prenos podataka. Senzorski čvorovi zahtijevaju i mogućnost komunikacije, kao i skladištenja i obrade prikupljenih podataka.

Elementi multifunkcionalne platforme senzorskog čvora sastoje se od četiri osnovne komponente:

- Senzorski dio – uz pomoć jednog ili više senzora obavlja senzorske funkcije;
- Procesorski dio – upravlja kontrolom rada senzora, korišćenjem i skladištenjem dobijenih podataka; upravlja radom svih elemenata senzorskih čvorova; ovaj dio senzorskog čvora karakteriše ograničena procesorska snaga i količina memorije;
- Komunikacioni dio – ostvarivanje komunikacije senzorskih čvorova sa drugim elementima mreže;
- Podsystem za napajanje energijom – podsystem za napajanje najčešće je baterijskog tipa, ograničenog kapaciteta.

Pojednostavljeni prikaz komunikacione strukture WSN je prikazan na slici 3 [17]. Bitna komponenta WSN je senzorsko polje, kojeg čine veliki broja senzorskih čvorova, raspoređenih na malim rastojanjima (do 10 m) u blizini ili unutar oblasti koja se posmatra. Informacije prikupljene o okruženju prenose se pomoću međusobne komunikacije između senzorskih čvorova, ka jednom ili većem broju prihvatnih/pristupnih uređaja. Svi podaci i informacije sa senzora prolaze kroz prihvatne/pristupne uređaje i omogućena je dvosmjerna komunikacija krajnjeg korisnika mreže sa svim čvorovima WSN. Dvosmjerna komunikacija podrazumjeva prijem podataka prikupljenih od senzorskih čvorova, i zadavanje upita ili prenos upravljačkih i drugih podataka ka njima. Pomoću raspoložive telekomunikacione infrastrukture i primjenom odgovarajućih mrežnih interfejsa ostvaruje se komunikacija prihvatnih uređaja sa korisnikom mreže.



Slika 3. Komunikaciona struktura WSN – pojednostavljen prikaz

Prihvatni čvorovi su složeniji uređaji od senzorskih čvorova, imaju veće dimenzije i veće mogućnosti obrade podataka i komunikacije. Prihvatni čvorovi imaju bežičnu komunikaciju sa senzorskim čvorovima, a posjeduju i interfejsa za potrebe umrežavanja sa telekomunikacionom infrastrukturu izvana. Svaki senzorski čvor u okviru mreže ima dvije funkcije. On je izvor podataka mjerenja i informacija potrebnih za funkcionisanje mreže, koji se pomoću kratkih paketa šalju ka susjednim senzorskim čvorovima u cilju njegovog dostavljanja ka prihvatnom čvoru ili drugim senzorskim čvorovima u mreži. Takođe, senzorski čvorovi obavljaju rutiranje paketa koji

potiču od drugih senzorskih čvorova ili paketa koje prihvatni čvor šalje ka svim ili grupi senzorskih čvorova u mreži. Pomoću elemenata prihvatnih čvorova korisnik pristupa resursima WSN. Prihvatni čvorovi su locirani u ili u blizini senzorskog polja. Podaci prikupljeni od strane senzorskih čvorova prosleđuju se ka prihvatnom čvoru preko većeg broja senzorskih čvorova, tj. rutiraju se korišćenjem *ad-hoc multi-hop* arhitekture.

## IOT ARHITEKTURA, PROBLEMATIKA I IZAZOVI

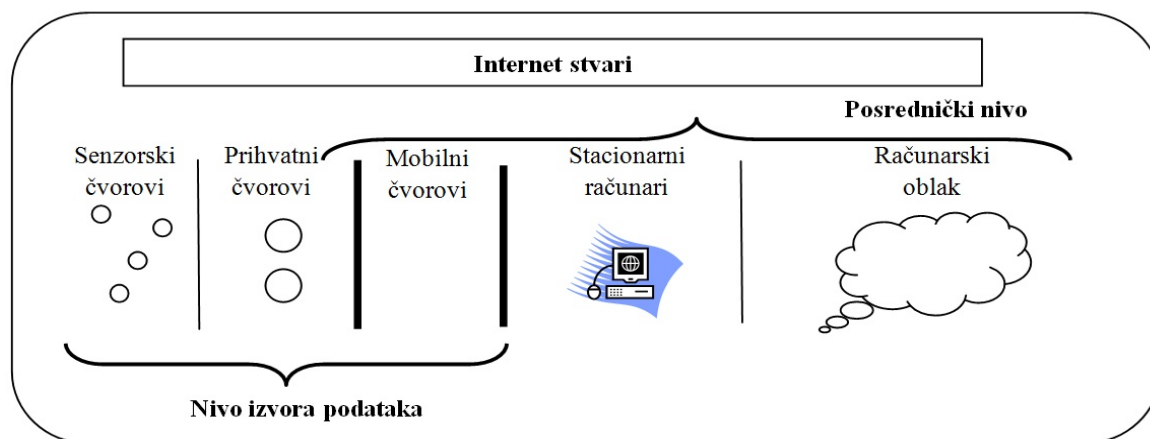
U predhodnom dijelu je opisana osnovna komunikaciona struktura WSN-a. Na slici 4 dat je pojednostavljeni prikaz arhitekture IoT. Osnovnu strukturu IoT čine dvije komponente i to nivo izvora podataka i posrednički nivo. Nivo izvora podataka čine senzorske mreže. Ovo još jednom potvrđuje da su se senzorske mreže počele mnogo ranije razvijati od samog koncepta Interneta stvari.

- Senzorski čvorovi – ovi senzori obično ne obavljaju obradu podataka zbog ograničenih resursa (procesorska snaga i dostupna energija),
- Prihvatni čvorovi – čine posrednike u dostavljanju podataka od senzorskih slojeva ka višim slojevima (zainteresovanim korisnicima i uslugama koje ih zahtijevaju),
- Mobilni čvorovi – razvojem mobilnih mreža i mobilnog pristupa Internetu, ulogu prihvatnih čvorova preuzimaju mobilni čvorovi koji imaju direktan pristup Internetu. U ovom slučaju mobilni čvorovi mogu izvršiti i jednostavnija filtriranja podataka iz senzora radi uštede resursa. Mobilni čvorovi su bogat izvor podataka o korisnicima, njihovim navikama i okruženju.

Posrednički nivo čine slojevi koji imaju mogućnost složenije obrade podataka i dosta velikog slanja informacija. Posrednički nivo se sastoji iz tri sloja:

- Mobilni čvorovi
- Stacionarni računari – ovaj sloj omogućava složeniju obradu podataka i služi kao posrednik prema „oblaku“
- „Računarski oblak“ – u ovom sloju se podaci memorišu i obavlja obrada korisničkih upita. Prilikom obrade podataka u računarskom oblaku nije moguće pristupiti podacima u proizvoljnom trenutku, već podaci stižu kontinuirano.

Anlizom ove dvije gradivne komponente arhitekture IoT uočava se jedan zajednički sloj i to posrednički sloj, tj. mobilni čvorovi. Preko posredničkog sloja obavlja se podrška za ostvarivanje apstraktnih funkcija i širih primjena koje su moguće pomoću IoT.



Slika 3. Arhitektura IoT – pojednostavljeni prikaz [18]

Paradigma Interneta stvari kao dio sveprisutnog koncepta bliske budućnosti značajno će uticati, čak i oblikovati svijet i društvo u cjelini.

*Izavovi* – Primjena IoT pored mnogih prednosti sa sobom nosi mnoge izazove. Potrebno je rješavati izazove tehničke prirode, društvene izazove, izazove narušavanja privatnosti i bezbjednosti podataka.

Jedno od tehničkih pitanja je kako obezbjediti konektivnost (vezu) svim mobilnim i energetski zavisnim objektima. Kako obezbjediti normalno funkcionisanje mreže, a na najbolji način razviti protokole, standarde, interfejsa i otvorene platforme za kreiranje novih usluga, te bolja softverska rješenja. Rješavanje ovakvih problema prate i odgovarajuća ograničenja u resursima: ograničena procesorska moć i prostor za skladištenje podataka zbog potrošnje koja je na dosta niskom nivou, ograničen vijek trajanja izvora napajanja, potreba za što „pametnijim“ senzorima koji mogu direktno komunicirati. Veća primjena ovih tehnologija za posljedicu ima veću obradu podataka i generisanje novih podataka, te ograničava primjenu Big Data analitike, jer u velikom broju slučajeva nije moguće vršiti više prolaza kroz bazu zbog velike brzine generisanja novih podataka. Već danas mnoge IT kompanije imaju problem da analiziraju postojeće podatke, a u skoroj budućnosti očekuje se eksponencijalni rast tih podataka. Za ove mreže je potrebno usaglasiti standard.

Primjena ovih tehnologija nosi i društvene izazove, te nerješeno pitanje privatnosti podataka. Najčešći bezbjednosni zahtjevi IoT su [19]: identifikacija korisnika, sigurno pohranjivanje podataka, upravljanje identitetom, siguran prenos podataka, dostupnost i raspoloživost podataka, siguran pristup mreži, povjerljivi podaci, sigurno obavljanje memorisanja i pisanja podataka, otpornost na manipulaciju.

Posebnu grupu izazova čine izazovi koji su u potrazi za efikasnim modelom poslovanja – a u cilju kako korisnika ubijediti u prednosti korištenja IoT, a sa druge strane održati sigurnost i privatnost podataka. Izazovi ekološkog karaktera postaju sve više prisutni kao odlaganje elektronskih komponenti i slično.

## PRIMJENA IOT TEHNOLOGIJE

Primjena IoT tehnologija se može razlikovati na osnovu dostupnosti mreže, pokrivenosti, razmjera, heterogenosti, uključenosti korisnika. Razvoj IoT tehnologija će uticati na nekoliko aplikativnih područja, a neka od njih su: pametna i održiva okolina, napredne elektroenergetske mreže, e-zdravstvo, praćenje i nadzor različitih procesa, automatizacija poljoprivrede.

Među važnijim IoT aplikacijama je pametna okolina i ona uključuje podsisteme kao npr. pametna kuća, pametni grad, upravljanje vodom i zaštitom životne sredine, upravljanje sobračajem i dr. Od realizacije pametnih gradova mogu imati koristi aplikacije od urbanih gradova, a neke od potencijalnih IoT aplikacija različitih fokus grupa prikazane su u tabeli 1.

Trend važnijih događanja i mogućnosti u IoT istraživanju u kontekstu razvoja aplikacija prikazan je u tabeli 2, a uključuje tehnološke programe i važnije primjene koje se očekuju u sledećoj deceniji.

Tabela 1. Primjeri IoT aplikacije različitih fokus grupa [20]

<b>Građani</b>	
Zdravstvo	praćenje zdravlja pacijenata, nadzor osoblja, sprečavanje proširenja bolesti, praćenje stanja za pomoć na terenu, biomedicinske primjene i umrežavanje medicinskih instrumenata
Hitne službe	daljinsko praćenje osoblja, upravljanje i distribucija resursa, planiranje odgovora, senzori ugrađeni u infrastrukturi zgrade za reagovanje u hitnim slučajevima (potres, požar,
Nadzor	praćenje i nadzor u kriznim situacijama, efikasno korištenje javnih i maloprodajnih prostora,
<b>Usluge</b>	
Voda	kvalitet vode, upravljanje otpadom i otpadnim vodama
Upravljanje zgradama	temperatura, kontrola vlažnosti, praćenje potrošnje energije grijanja, ventilacija i klimatizacija, praćenje strukture i stabilnosti objekta
Upravljanje zaštitom životne sredine	praćenje kvaliteta vazduha, buke, nadgledanje bioloških i ekoloških sistema/okruženja (zemljište, stanište, more, rijeke), praćenje nivoa opasnih supstanci i gasova

Tabela 2. Plan tehnološkog razvoja u kontekstu IoT aplikativnih područja [20]

Područja primjene IoT			
Pametna kuća i lična upotreba <2012	Preduzeće/Industrija 2012-2020	Usluge 2020-2025	Saobraćaj Uključi i radi pametne stvari (Plug n' Play IoT) >2025
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Adresne šeme kao IPv6</li> <li>• Standardizacija za interoperabilnost</li> <li>• Male snage i tanke baterije</li> <li>• Pohranjivanje u oblaku</li> <li>• Sigurnost u RFID-u i oblaku</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pametne antene</li> <li>• Mrežni senzori</li> <li>• Poboljšana RFID sigurnost i privatnost</li> <li>• Računarstvo u oblacima kao usluga</li> <li>• Obnovljiva energija</li> <li>• Inteligentna analiza</li> <li>• Bežični sistemi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Obnavljanje i recikliranje energije</li> <li>• Bežične senzorke mreže velikih razmjera</li> <li>• Poboljšana sigurnost</li> <li>• Mreže implementacije i zaborava</li> <li>• Samoadaptivni sistemi</li> <li>• Pohranjivanje u oblaku, računarstvo i online analiza</li> <li>• Biorazgradivi materijali i jedinice nano snage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pametne oznake za upravljanje logistikom i vozilima</li> <li>• Infrastruktura vozila</li> <li>• Analiza sistemskih nivoa</li> <li>• Autonomna vozila pomoću IoT usluga</li> <li>• Heterogeni sistemi sa interakcijom između ostalih pod mreža</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pametni senzori u zdravstvu</li> <li>• Centri podataka</li> <li>• WSN testni pojasevi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• RFID u maloprodaji</li> <li>• Industrijski ekosistemi</li> <li>• SCADA sistemi</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Praćenje kritične infrastrukture</li> <li>• Pametna mreža i mjerenja u kući</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Pametni saobraćaj</li> <li>• Automatsko navođenje vozila</li> <li>• Inteligentni prevoz i logistika</li> </ul>

IoT posebni izazovi su u oblastima kao što su privatnost, analiza podataka, vizuelizacija zasnovana na GIS-u, računarstvo u oblacima uključujući arhitekturu, energetska efikasnost, sigurnost, protokole i kvalitet usluge. Krajnji cilj je postojanje uključi i koristi (Plug n' Play) pametnih stvari, koje se mogu postaviti u bilo koje okruženje sa ciljem da se uklape sa drugim pametnim stvarima oko njih.

## ZAKLJUČAK

Dolazak Interneta stvari će označiti i veliku prekretnicu u globalnoj ekonomiji potrošača, jer mnogi uređaji i proizvodi će biti dio koncepta IoT, podaci će biti pohranjivani u „oblaku“ i sve će biti kontrolisano pomoću weba i aplikacija. Činjenica je da se vremenom pomjeramo od manjih-bržih-boljih jedinica ka mnogo inteligentnih stvari koje će se preko mreže koristiti za istovremenu kontrolu, monitoring i obradu informacija sa mnogih virtuelnih i fizičkih objekata.

Početak Interneta stvari vezan je za 2008. godinu kada je bilo više uređaja povezano na Internet nego ljudi. Sasvim je jasno da će sledeći peroid biti revolucionaran što se tiče šire primjene na IoT tržištu, a što će istovremeno zavisiti od dinamike razvoja u brojnim oblastima tehnike i da će za potpuno usvajanje Interneta stvari trebati vremena.

## LITERATURA

- [1] V. Aleksić Marić, D. Stojanović: Informacioni sistemi, Ekonomski fakultet, Banjaluka 2003
- [2] R. Stair, G. Reynolds, "Fundamentals of Information Systems", Course Technology, 2012
- [3] CERP-IoT – Cluster of European Research Projects on the Internet of Things: Vision and Challenges for Realising the Internet of Things, Clusterbook 2010
- [4] ITU Internet Reports 2005: The Internet of Things, International Telecommunication Union
- [5] O. Vermesan et al.: Internet of Things Strategic Research Roadmap, European Research Cluster on the Internet of Things, 2011
- [6] Forecast: The Internet of Things, Worldwide, Gartner, 2013
- [7] D. Evans.: The Internet of Things How the Next Evolution of the Internet Is Changing Everything, White paper, Cisco, april 2011
- [8] Miguel, Blockstrand, Tomas, Holm, Lars-Örjan, Kling, Robert, Skong and Berndt, Wallin : Operator opportunities in the internet of things, Ericsson review, (2011)
- [9] J. Belissent, Getting Clever About Smart Cities: New Opportunities Require New BusinessModels, Forrester Research, 2010
- [10] V. Vujović, M. Maksimović, G. Balotić, P. Mlinarević: Internet stvari – tehnički i ekonomski aspekti primjene, INFOTEH (2015)
- [11] ITU Internet Reports, The Internet of things, November 2005
- [12] D. Miorandi et al.: The Internet of things: Vision, applications and research challenges, Ad Hoc Networks 10 (2012) 1497-1516
- [13] Đ. Đokić: Internet stvari, Pravni instructor, 2014
- [14] Cluster of European Research Projects on the Internet of Things, CERP-IoT. 2009. Internet of Things: Strategic research roadmap
- [15] G. Kourtoum, F. Kawsar, V. Sundramoorthy, and D. Fitton: Smart objects as building blocks for the internet of things, IEEE Internet Computing (2010), pp 30-37,
- [16] Future internet 2020, Visions of an Industry Expert Group, May 2009.

- [17] Kemal Akkaya, Mohamed Younis, "A Survey on Routing Protocols for Wireless Sensor Networks", *Ellsevier Journal on Ad-Hoc Networks* 3 (2005), pp.325-349, 2005
- [18] A. Antić: Platforme za obradu podataka u stvarnom vremenu u području Internet objekata, Izvještaj za kvalifikacioni doktorski ispit, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, (2013)
- [19] Sachin Babar, Neeli Prasad: Proposed Security Model and Threat Taxonomy for the Internet of Things, (2011)
- [20] Jayavardhana Gubbi, Rajkumar Buyya, Slaven Marusic, Marimuthu Palaniswamia: Internet of Things (IoT): A Vision, Architectural Elements, and Future Directions, University of Melbourne, (2012), 1-19

## INTERNET OF THINGS AND WIRELESS SENSOR TECHNOLOGY IN TECHNOLOGICAL SYSTEMS OPPORTUNITIES AND CHALLENGES

Ljilja Šikman<sup>1</sup>, \* Dušanka Stojanović<sup>2</sup>

<sup>1</sup>University of Banja Luka, Faculty of Technology

<sup>2</sup>\*University of Banja Luka, Faculty of Technology, [dusanka.stojanovic@tfbl.org](mailto:dusanka.stojanovic@tfbl.org)

IoT (Internet of Things , IoT ) is a concept that massively applied in various areas of human life and work. The paper presents the opportunities and analyzed the challenges that carries with the era of internet of things (IoT). Technological progress and development of sensors, actuators, data warehouse and network capability gives us an insight into some of the possible scenarios for the future development of IoT and wireless technologies. The challenges that arise in IoT are analyzed, and also possible impact of these challenges on the expansion of these networks and the degree of acceptance by the users.

Key words: internet of things (IoT), wireless sensor networks (WSN), information security



## DOES THE STRESSFUL EVENT DURING PREGNANCY INCREASE THE LIKELIHOOD OF PRETERM BIRTH

Scientific paper

\*Sonela Xinxo<sup>1</sup>, Genti Kavaja<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Public Health, Albania

<sup>2</sup>Durres Regional Hospital, Albania

\*corresponding author sonelaxinxo@yahoo.com

Systematic reviews on the relationship between preterm birth and different types of stress concluded that stressful events during pregnancy increase the risk for preterm birth

Aim: To determine the impact of the stressful events during pregnancy on the development of preterm birth in the Albanian context.

Material and methods: A case control study was carried out in the University Hospitals of Obstetrics and Gynecology during the 2012 in Tirana. The case group consists of 200 women who had had preterm delivery (before 37 week of gestation) and the control group consists of 400 women who had had a delivery in term. All women were asked if they have been under a stressful event during pregnancy. The logistic regression was used to measure the impact of having a stressful even during pregnancy on the development of preterm birth. A  $p < 0.05$  is considered significant.

Results: The results indicated a significant higher percentage of stressful events during pregnancy among women with preterm delivery comparing to percentage of presence of stressful events among the women with delivery in term (33 % vs. 11%;  $p < 0.05$ ). The crude odd ratio for the development of preterm birth due to the presence of the stressful events is 4.6 with 95 % CI 2-21.5,  $p < 0.05$ . This odd ratio remained high and significant even after adjustment for social economic determinant 5.2 with 95 % CI 2.2-23,  $p < 0.05$ .

Conclusion: The presence of the stressful events during the pregnancy increase the likelihood of development of preterm birth and thus it should be considered as a risk factor for the development of the preterm birth

Key words: stressful event, preterm birth, pregnancy

### INTRODUCTION

Preterm birth represents the most significant problem in maternal-child health. The latest evidence both in human and animal studies suggests that maternal stress during pregnancy should considered as a conditions that may adversely affect the pregnancy outcome such as increased risk of morbidity for the child, lower birth weight and increase the risk for preterm birth. This evidence is even stronger after control for socio demographic and behavioral risk factors. The linking systems between mental and psychosocial processes within the mother to the fetus involve autonomic, neuroendocrine and immune systems [1-5].

Low socioeconomic and educational status, low and high maternal ages and single marital status have also been associated with preterm birth. Experience of stress during pregnancy is important to consider when caring for the pregnant women. Preterm birth has an impact on the newborn baby, the family and the health care system. The quantity and the load of stress needed for stress to become a risk factor for adverse outcome is still unknown [6-10].

Our hypothesis was that stressful events during pregnancy can attribute to the adverse outcome of

preterm birth.

## METHODS AND MATERIALS

The study was designed as a case-control study during 2012. All women who gave birth before gestational week 37 at Obstetrical University hospitals in Tirana were included in the study. Two hundred women who gave preterm birth constitute the women from the cases group. The control group consists of 400 women who gave birth after gestational week 37 at the same hospital during the same year.

Data on socio demographic characteristic (residency, education, age, socioeconomic, civil status) were collected. As a stressful event were considered death /severe disease of the very closed person, lost of job, divorce) during the second trimester of pregnancy .

The statistical analyses were done with SPSS (version 16). The rejection of the null-hypothesis was set to 0.05 (two-sided) in all statistical analyses. Pearson's Chi-square test was used to for testing differences in frequencies between categories. The possible effects of stressful event were measured through logistic regression analyses and the adjusted odds ratios (AOR) were presented with a 95 % confidence interval. In these models, preterm birth was set as dependent variable and socio demographics factors were considered as independent variables.

## RESULTS AND DISCUSION

The sociodemographic charactersitics of the sample are presented in the table 1/a and 1/b . The vast majority of women reported to have a elementary education and married in the moment of the interview. Regarding the management of the monthly family income and living condition, most of women belonged to category "difficult to manage" (43 %) and "with good condition of living" (44%).

Table 1.a The demographic characteristic of the sample

Demographic characteristics	Number	Percentage
<b>Residency</b>		
urban	343	57
rural	257	43
<b>Education</b>		
elementary	246	41
High school	191	32
University	162	27
<b>Civil status</b>		
Married	570	95
Divorced	2	0.03
Cohabitation	28	4.97

Table 1/b The economic characteristic of the sample

Economic and living condition	number	percentage
<b>Level of management of the monthly income</b>		
Easy	230	38
Difficult	256	43
Very difficult	114	19
<b>Living conditions</b>		
Very good	228	38

good	264	44
poor	102	17
Very poor	6	1

In the table 2 is shown the distribution of the stressful event during pregnancy by the type of birth. When women of both groups were asked for experience of any stressful events during the second trimester of pregnancy about 18 % of them had experience one.

One in three women who belonged to the case group had experienced a stressful event and only one in ten women who belonged to the control group had experience a stressful event. When the distribution of the experience of stressful events by the group is statistically analyzed the difference on percentage among group is significant.

Table 2 . Distribution of the stressful event during pregnancy by the type of birth

Experience of stressful event	Preterm birth group	In term birth group	P value*
	Number (%)	Number (%)	0.014
Yes	65 (33)	44(11)	
No	135(67)	356(89)	

\*p value for Pearson Chi square

p<0.05 is considered significant

Table 3 The results of the logistic regression on the impact of the stressful event on the development of the preterm birth.

Stressful events	Unadjusted OR	CI 95%	Adjusted OR *	CI 95%
Yes	4.6	1-21.1	5.2	1.1-25
No**				

\*adjusted for the residency, education, socioeconomic and civil status

\*\* reference category

As it is shown on the table 3, the experience of a stressful event during the second trimester of pregnancy increase the likelihood of preterm birth with 4.6 times. Even when it is controlled for the socio demographic characteristic, the OR is still high and significant which indicated that stressful event is a independent factor on development of the preterm birth.

Several studies have previously concluded that women who experience psychological or social stress during pregnancy are at significantly increased risk for preterm birth or low birth weight infant [5-10].

Our study showed that maternal stress during pregnancy is more than three time as common among women who gave birth preterm compared to women who gave birth at term. The vast majority of the women exposed to stress during pregnancy, no matter what the origin or level of the stress was, gave birth preterm because of the exposure of stress as an attributable factor and in the total study population more than one fifth of the women gave birth preterm due to maternal stress during pregnancy as an attributable factor.

The definition of stressful event used implies that even a stressor not causing a clinical diagnosis can have an impact on the risk for preterm birth. It seems that psychosocial risk factors e.g., financial problems, unemployment and unstable relationships can be of importance for the pregnancy outcome.

The findings in this study may also be the basis for discussions of the care of pregnant women exposed to stress. Further studies on how to reduce maternal stress during pregnancy are considered important.

## CONCLUSION

Stressful events during pregnancy should be considered an independent risk factor on the preterm birth and thus special measures should be taken on identifying and supporting the pregnant women who experienced such a stressful event.

## REFERENCES

1. IOM. Preterm Birth: Causes, Consequences, and Prevention. The National Academy of Science Press; 2007.
2. Hobel, C.J., Goldstein, A., Barrett, E.S. Psychosocial stress and pregnancy outcome. Clin Obstet Gynecol. 51(2) (2008), 333–348.
3. Guendelman, S., Kosa, J.L., Pearl, M., Graham, S., Kharrazi, M. Exploring the relationship of second-trimester corticotropin releasing hormone, chronic stress and preterm delivery. J Matern Fetal Neonatal Med. 21(11) (2008), 788–795.
4. Dunkel, S. C. Psychological science on pregnancy: stress processes, biopsychosocial models, and emerging research issues. Annu Rev Psychol. 62 (2011), 531–558.
5. Dole, N., Savitz, D. A., Hertz-Picciotto, I., Siega-Riz, A. M., McMahon, M. J., Buekens, P. Maternal stress and preterm birth. American journal of epidemiology. 157 (2003), 14-24.
6. Hedegaard, M., Henriksen, T.B., Secher, N.J., Hatch, M.C., Sabroe, S., Do stressful life events affect duration of gestation and risk of preterm delivery?. Epidemiology (1996), 339-345,
7. Wadhwa, P.D., Culhane, J.F., Rauh, V., et al. Stress, infection and preterm birth: a biobehavioural perspective. Paediatr Perinat Epidemiol. Jul (Suppl 2) (2001), 17–29.
8. Zhu, P., Tao, F., Hao, J., Sun, Y., Jiang, X. Prenatal life events stress: implications for preterm birth and infant birthweight. Am J Obstet Gynecol. 203(1) (2010) e31–38.
9. Hedegaard, M., Henriksen, T.B., Sabroe, S., Secher, N.J. Psychological distress in pregnancy and preterm delivery. BMJ . 307 (1993), 234-9.
10. Glynn, L.M., Schetter, C.D., Wadhwa, P.D., Sandman, C.A.. Pregnancy affects appraisal of negative life events. J Psychosom Res. 56(1) (2004), 47–52.

## DESCRIPTIVE DATA ABOUT THE PALYNOMORPHS SPREADING OF *SOLANUM* TYPE, IN ELBASANI REGION – ALBANIA

Professional paper

Admir Jançe<sup>1,3</sup>, \*Gëzim Kapidani<sup>2</sup>, \*\*MSc. Anila Jançe<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> “Albanian University”, Tiranë, Albania, e-mail: adi\_jance@yahoo.it

<sup>2</sup>Tirana University, Tiranë, Albania, \* e-mail: gezimkapidani@yahoo.com

<sup>3</sup>University “Aleksander Xhuvani” Elbasan, Albania, \*\* e-mail: inajance@yahoo.it

Paleopalynological data reported in this study, obtained in depositions of last XX centuries (last historic period of New Holocene, last Quaternary), from five stations of Elbasani town.

This study provides some paleopalynological data about the palynomorphs spreading of *Solanum* Type member of Solanaceae family during New Holocene period. A number of biological studies are done in Elbasan city during last two-three decades.

The purpose of this article is to present the correlation between the depth and distribution for the *Solanum* Type palynomorphs on different periods of time.

Therefore, we collected exactly 16 sediment samples in every station, each 25 cm from the surface up to 4 m depth, through a dry drilling sonde.

Palynological data about this Type there were from any similar palynological studies before, as from foreign and local authors.

Sample treatment also microscopic examinations were performed at “La Sapienza”, University Rome. Observations, counting and photos of palynomorphs it was carried on using light microscopes, magnification up to 1000x.

To see from our perspective, some essential data were found, showing exactly the interconnection between the depth and number of spores for this Type of analysis.

Key words: Paleopalynological, New Holocene, palynomorphs, *Solanum* Type.

## INTRODUCTION

Pollen and spores together, can undoubtedly be preserved, because the outer wall of the grains is extraordinarily resistant [1,2]. Comparison of plant spores and pollen present in those primitive, allows us judging the performance of primitive and specialized features of outer wall of the grains [3].

The presented material gives palynological data of New Holocene deposits in Elbasani town. Palynology is an Interdisciplinary Science, connected to biological sciences and geology, particularly of botanical science, it is the science that studies especially the pollens and spores, but and the acritarchs, chitinozoans, scolecodonts, and above all this science includes the study of current and fossil palynoforms [4,5].

Plant microfossils of this type have not been studied previously from any of the localities of Elbasan city and there is no kind of studies by foreign or native authors for spore and pollen content data about this plant in Holocene deposits in Elbasani town [1,6].

Information on the method of collection, preservation and laboratory processing of the pollen grains of these plants were provided by this study as well.

This type of research provides important information about the reconstruction of paleoflora, paleoclimate, stratigraphy of the Holocene [4,5].

The study in New Holocene deposits provides important information about the factors which have their impact on the potential transformation of the flora in Elbasani town [7,8,9,10,11].

Observations, counting and photos of palynomorphs it was carried on using light microscopes, magnification up to 1000x. Information on the method of collection, preservation and laboratory processing of the pollen grains of this plant were provided by this study as well [1,6].

Paleopalynological data help in the discovery of traces of history on the use and cultivation of plants, feeding mode and the origin of agriculture [12]. The quantitative data through spores of *Solanum* Type deposited on the ground shows the direction of evolution of this Type, part of Solanaceae Family, mentioned in the study.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

Physical-chemical composition of the spores allows pollen anthers well saved and easily extracted from soil sediments. Basically all the extraction ways, join in principle methods of physical and chemical processing of 1 cm<sup>3</sup> sediment [4].

Palynological examination of all samples showed that all contained a large amount of organic matter that appeared suitable for pollen analysis. During this study we have taken 16 soil samples, starting from 4 meters of depth to 0.25 m. The distance between the sampling is 25 cm. For each soil sample we have prepared a significant number of preparations.

### The method of acetolysis according to Erdtman.

The soil sampling is based on Erdtman method [13,14]. Erdtman acetolyze method consists on processing the material with an acetolyze mixture, acetic anhydride (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in a 9:1 ratio. In order to get better results first mix 1cm<sup>3</sup> soil with 10ml KOH (10%). After that we cleaned it with distilled water, and then we mixed it with acetolyze solution, until a neutral environment is obtained.

The acetolyze method is widely used in palynology; it gives better visibility over the spores and pollens compared with the other methods used during the microscopic observation process [5,8,13,14,15].

We then use this method to assess the paleoclimate and paleoelevation represented by the assemblage and will discuss the results in terms of their implications for the uplift history of the Elbasan region.

### **Fixture of prepared composites.**

The fixture of prepared composites was realized by using the method of glue-preparations through gel-glycerin. The gel-glycerin was prepared based on the Kisser method [16] by using 50gr of gelatin, 175 ml of distillate water, 150gr glycerin, 7gr phenol (crystals). Once the distillate water was heated up to 50°C, the gel was dropped into it.

Then the glycerin and the composite were added and boiled till the liquid became thicker and viscose. After the phenol was added to the mixture, a uniform melted composition was taken. The prevention of air bubbles that might emerge during the process of composite preparation was made by warming up in advance all equipment used over the process. The final composite was isolated to the edges of microscope slide with spray or paraffin and after 3 days it was ready to be used and stored.

## **RESULTS AND DISCUSSIONS**

On table 1 are presented the data about the number of spores for *Solanum* type, representative of Solanaceae family according to the depth and the total number of spores for this Type.

Table 1. Number of spores according to the depth

Sample	Depth (meters)	Number of spores ( <i>Solanum</i> Typ - Solanaceae)
1	4	20
2	3.75	30
3	3.5	45
4	3.25	46
5	3	49
6	2.75	63
7	2.5	74
8	2.25	99
9	2	112
10	1.75	127
11	1.5	129
12	1.25	138
13	1	140
14	0.75	143
15	0.5	135
16	0.25	146
Total number of spores		1496

The minimum number (20 spores per sample) is taken exactly in 4 m of depth while the maximum number of spores of *Solanum* Type (146 spores per sample) is taken close to surface in 0.25 m of depth.

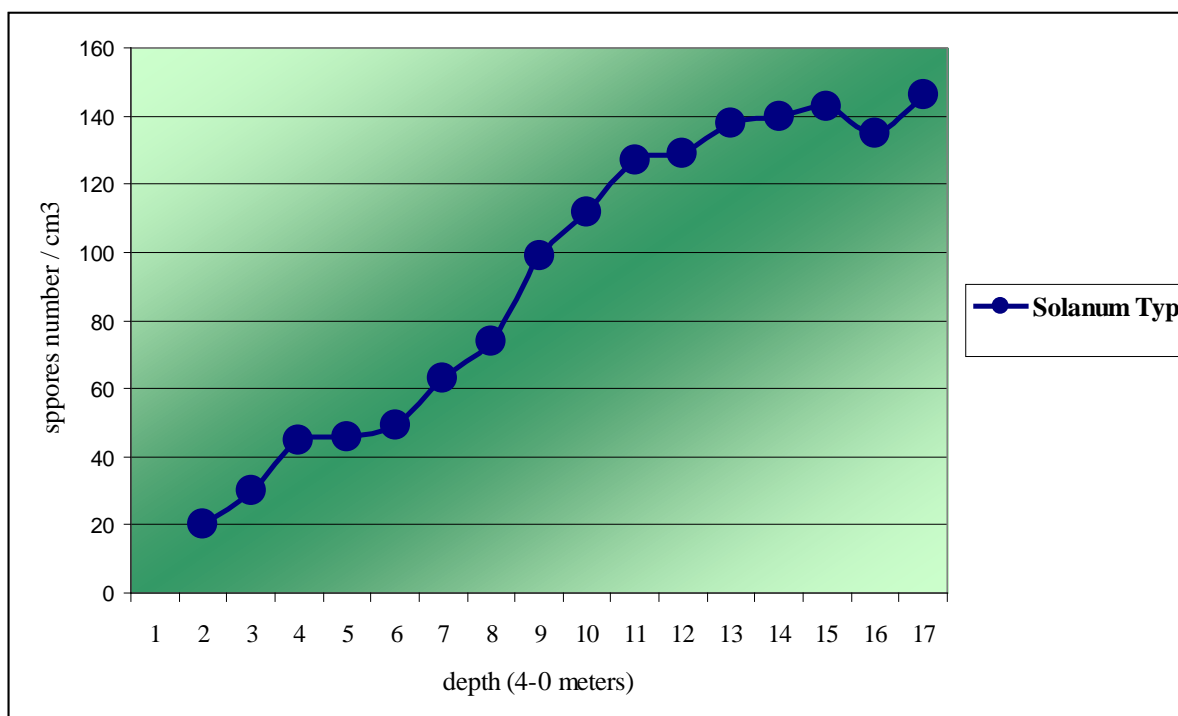


Figure 1. The spore's dispersion of Solanaceae family according to the depth

On figure 1 is clearly shown a great increasing for the number of spores for *Solanum* Type, representative of Solanaceae family (Photo 1) from the bottom towards the surface.

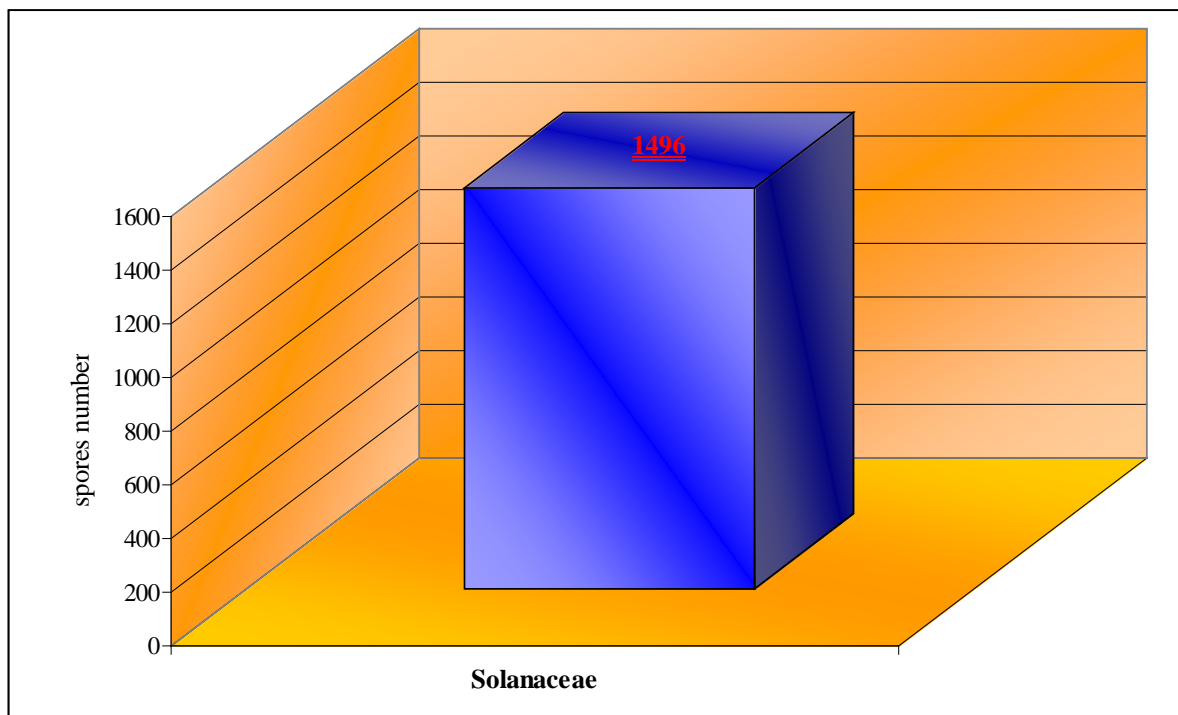


Figure 2. The total number of spores according to Solanaceae family

Based on the data presented in table 1 and figure 2 the spore's total number of *Solanum* Type is respectively significant with the total number of 1496 spores. (Figure 2).



From the survey results of Table 1 for all stations noted that, all palynomorphs for *Solanum* Type are present at all depths. Also as shown in Figure 1, the Solanaceae family forms, from the bottom toward the surface increasing their overall presence.

The main reason for this increase in the spores' presence of *Solanum* Type perhaps should be linked to the gradual impact in times of anthropogenic factors for the transformation of the natural landscape herbal through cultivation of fruit plants and necessary cultivars for them, the result of which is the actual landscape with whole fields planted with tobacco, potato, tomato etc. in Elbasani town.

But another reason may be related to the fact that new forms of pollen are stored better than older ones to meet the depths samples. But in this storage may have affected the ecological factors and climatically factors.

Elbasan city crowns today is mainly composed of fruit trees and a rich vegetation grass, the major part of which is cultivated. The impact of human activity is the main cause during the crowns transformations of Elbasan city [10].

Landscape of the Elbasan city with plant surrounded by gentle hills of the Mediterranean climate must have been the subject of major transformations to increase the area of olives, grapes and other agricultural plants. Elbasan region for centuries mentioned as an important exporter of olive oil, wine, tobacco and other agricultural products [17].

We are entitled to think that the trend towards increasing to the pollen of Solanaceae family in the samples should be on the impact of agricultural policies over the years to increase the plantation of fruit trees and cultivated plants associating with them.

The quantitative data through spores and pollens variety of *Solanum* type shows the direction of evolution of this family mentioned in the study.

## CONCLUSIONS

1. The spore's number of *Solanum* type is increasing their overall presence from the bottom toward the surface
2. The representatives of Solanaceae family are present for depth 4 meters up near the surface 0.25.
3. We believe that the rate of growth of particles pollen of *Solanum* Type in all of these samples, in addition to the impact of ecological factors in maintaining good, must be related to the influence of anthropogenic factors in the cultivation of plants needed to.

### Appendix 1. Microscopic photos



Photo 1. *Solanum* Type pollen

## LITERATURE

- [1] Kapidani, G.: Bazat e Palinologjisë. – Sejko Infoservis, Elbasan, (1996), 230 pp.
- [2] Pacini, E., and, Franchi, G.G.: Il polline: Biologia e Applicazioni. – Quaderni di biologia, Bologna, (1978), 12: 8-53.
- [3] Paccini, E., and Hesse, M.: Pollenkitt- its composition, forms and function. Flora, (2005), 200: 399-415.
- [4] Faegri, K., and Iversen, J.: Textbook of Pollen Analysis, 4th Edition. Wiley, Chichester: (1989), 328 pp.
- [5] Davis, O.K.: Preliminary pollen analysis of Neogene and Quaternary sediment of The Great Salt Lake, U.S.A. - Proceedings Pliocene Conference, AASP Contribution, Arizona, (1999), 34: 227-240.
- [6] Kapidani, G., and Jançe, A.: Të dhëna të pjesshme mbi studimin e sporeve dhe poleneve në depozitimet e Kuaternarit në qytetin e Elbasanit. - Buletini Shkencor UE, Elbasan, (2004), 1: 58-65.
- [7] Muhameti, P., Gjani, E., and Roqi, R.: Palinostratigrafia e depozitimeve të Tortonianit në pjesën lindore të Ultësirës pranë Adriatikut në bazë të studimit të sporopoleninit. – Buletini Nafta dhe Gazi, Fier, (1984), 204 pp.
- [8] Moore, P.D., and Webb, J.A.: An illustrated Guide to Pollen Analysis. - Department of Plant Sciences, King's College, Hodder and Stoughton, London, (1978), 133: 216-217.
- [9] Shalla, M., Xhomo, A., Kodra, A., and Xhafa, Z.: Gjeologjia e Shqipërisë. Shtëpia Botuese "Naim Frashëri", Tiranë: (1983), 343 pp.
- [10] Jançe, A., and, Kapidani, G.: Palynological data of Compositae and Umbelliferae families during Holocene Period in Elbasan city – J. Int. Environmental Application and Science, (JIEAS – 2011), (2011), Vol. 6, No. 5: 729-733.
- [11] Forest, C.E., et al.: Paleoaltimetry incorporating atmospheric physics and botanical estimates of paleoclimate. - *Bulletin of the Geological Society of America*, (1999), 111: 497-511.
- [12] Bryant, V.M., and Holloway, R.G.: Archaeological palynology, in Palynology: Principles and Applications, vol. 3 (J. Jansonius and D. C. McGregor, eds.) Dallas, Am. Assoc. Strat. Palynol. Found: (1996), 913-917.
- [13] Erdtman, G.: The acetolysis method. A revised description. Svensk Botanisk Tidskrift, (1960), 54: 561-564.
- [14] Erdtman, G.: *Handbook of palynology. An introduction to the study of pollen grains and spores*. Hafner Publishing Company, New York, (1969), 486 pp.
- [15] Kapidani, G.: Fjalori i Terminologjisë Palinologjike. – Sejko, Elbasan, 2005, 149 pp.
- [16] Kisser, J.: Bemerkungen zum Einschluss in Glycerin-Gelatine. Z. wiss. Mikr. Berlin, (1935), 51 pp.
- [17] Panajoti, Dh.: Resurset gjenetike të ullirit. QTTB Vlorë: (2008), 36 pp.

## THE PALYNOLOGICAL COMPARISON BETWEEN *ARBUTUS* AND *ERICA* TYPES, IN ELBASANI TOWN-ALBANIA

Scientific paper

Admir Jançe<sup>1,3</sup>, \*Gëzim Kapidani<sup>2</sup>, \*\*Anila Jançe<sup>3</sup>.

<sup>1</sup> "Albanian University", Tiranë, Albania, e-mail: adi\_jance@yahoo.it

<sup>2</sup>Tirana University, Tiranë, Albania, \* e-mail: gezimkapidani@yahoo.com

<sup>3</sup>University "Aleksander Xhuvani" Elbasan, Albania, \*\* e-mail: inajance@yahoo.it

Paleopalynological information featured in this study, issued in depositions of last XX centuries in Elbasan city. Many biological studies have been performed in this town during the last 25 years.

Our study shows some paleopalynological data about the dispersion of *Arbutus* and *Erica* type's representatives of Ericaceae family during New Holocene period, giving us the ability to perform a genuine comparison between the two genres.

The goal of this presented paper is to give the correlation between the dispersion and depth of two types on different periods of time. For this aim we took 16 sediment samples in fifth station, every 25 cm from the surface up to 4 m depth, through a dry drilling sonde.

Palynological data for these types were given for the first time in the Palynological literature in our land. The age is defined based on the age of archeological objects nearby. Observations, counting and photos of palynomorphs it was carried on using light microscopes, magnification up to 1000x.

Relying to the analyses of these samples, the data pose a very enthralling links between the deepness and number of spores and pollens for these two types.

Key words: Paleopalynological, New Holocene, *Arbutus*, *Erica*.

### INTRODUCTION

The analysis of fossil pollen or paleopalinology is considered the most applied techniques in Quaternary paleoecology [1]. Analysis of pollen has a long history and with multiple purposes. It provides information about the history of the reconstruction of vegetation, answers on the assessment of climate, human impact and information for biodiversity conservation.

The given material presents palynological data of New Holocene deposits in Elbasan city. Palynology is an Interdisciplinary Science, connected to biological sciences and geology, particularly of botanical science. It is the science that studies the pollens, spores, acritarchs, chitinozoans, scolecodonts, during the organic sediments formation, and above all this science includes the study of current and fossil palynoforms [2,3]. Pollen and spores can undoubtedly be preserved because the outer wall of the grains is extraordinarily resistant [4].

Comparison of plant spores and pollen present in those primitive, allows judging the performance of primitive and specialized features of outer wall of the grains, and their evolutionary paths [5]. Our study attempts to reconstruct the flora and vegetation and finding possible links to the impact of climatic and human factors in plant and environmental history of the Elbasan city in the anthers analysis fossils belonging to the last period of 20 centuries of our era.

This study provides important information about the reconstruction of paleoflora, paleoclimate, stratigraphy of the Holocene, etc [2]. There aren't any studies by neither native or foreign authors for spore and pollen content data about these plants in Holocene deposits in our country and plant microfossils of this family have not been studied previously from any of the localities in Elbasan city [6,7]. Paleopalynological data help in the discovery of traces of history on the use and cultivation of plants, feeding mode and the origin of agriculture [8].

The study in Holocene deposits also provides the factors which have their impact on the potential transformation of the flora in Elbasan city, focused on evolution of Ericaceae family [7,9,10,11,12,13]. This study was undertaken with the purpose to show the correlation among the quantities data of spores and evolution over the years for two genres of Ericaceae family.

## MATERIAL AND METHODS OF WORK

Palynologic analyses are most commonly used and most accurate for paleoclimates and paleoecologic studies of Quaternary period [14,15,16]. Through these data are provided for the transformation of the natural environment and human impact of this transformation [17,18,19].

For their extraction lab used a variety of methods. Basically all join in principle methods of physical and chemical processing of 1 cm<sup>3</sup> (or 1 gram) sediment [2]. Anthers particles extracted from sediments are analyzed qualitatively and quantitatively.

Physical-chemical composition of the pollen allows pollen anthers well saved and easily extracted from soil sediments. During this study we have taken 5 stations and from each of them were taken 16 soil samples every 25 cm to 4 m of depth. The distance between the sampling stations is 0.25 m. Palynological examination of all samples showed that all sample contained a large amount of organic matter that appeared suitable for pollen analysis.

### The method of acetolysis according to Erdtman.

The soil sampling is based on Erdtman method [20,21]. Erdtman acetolyze method consists on processing the material with an acetolyze mixture, acetic anhydride (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> and sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in a 9:1 ratio. In order to get better results first mix 1cm<sup>3</sup> soil with 10ml KOH (10%).

After that we cleaned it with distilled water, and then we mixed it with acetolyze solution, until a neutral environment is obtained. The emasculation process is followed by a centrifugal process for three minutes (3000 rotation/minute).

The acetolyze method is widely used in palynology; it gives better visibility over the spores and pollens compared with the other methods used during the microscopic observation process [7,13,20,21,22]. We then use this method to assess the paleoclimate and paleoelevation represented by the assemblage and will discuss the results in terms of their implications for the uplift history of the Elbasani town.

### Fixture of prepared composites.

The fixture of prepared composites was realized by using the method of glue-preparations through gel-glycerin. The gel-glycerin was prepared based on the Kisser method [23] by using 50gr of gelatin, 175 ml of distillate water, 150gr glycerin, 7gr phenol (crystals). Once the distillate water was heated up to 50°C, the gel was dropped into it. It was mixed up several times till melted properly.

Then the glycerin and the composite were added and boiled till the liquid became thicker and viscose. After the phenol was added to the mixture, a uniform melted composition was taken. The final composite was isolated to the edges of microscope slide with spray or paraffin and after 3 days it was ready to be used and stored.

## RESULTS AND DISCUSSION

On table 1 are presented the data about the number of spores for both two genres of *Arbutus* and *Erica* type, representatives of Ericaceae family according to the depth. Also is presented and the total number of spores for each of two genres.

The maximum number of spores of *Arbutus* type (175 spores per sample) is taken in 0.25 m of depth while the minimum number, 61 spores, is taken in 4 m of depth.

Regarding to the *Erica* type the maximum number of spores (339 spores per samples) is taken in 0.75 m of depth while the minimum number (116 spores per sample) is taken in the bottom respectively in 4 m of depth.

On figure 1 is clearly shown the increasing number of spores of the two representatives of Ericaceae family from the bottom to the surface, in particular this increase is visible for *Arbutus* Type, while in terms of *Erica* Type this upward trend continues into the sample 10, belonging to the 1.75 m of depth and then look at a reduction to the number of spores moving towards the surface.

On figure 1 is clearly shown the upward trend of number of spores of Ericaceae family from the bottom near to the surface, also is clearly shown the increasing number of spores for this family.

Based on the data presented in table 1 and figure 2 the spore's total number of Ericaceae family is 3851 spores. (Figure 2).

Table 1. Number of spores according to the depth

Sample	Depth (meters)	Number of spores ( <i>Arbutus</i> Type)	Number of spores ( <i>Erica</i> Type)	Total number of spores according to the depth
1	4	61	55	116
2	3.75	76	67	143
3	3.5	76	71	147
4	3.25	83	86	169
5	3	86	91	177
6	2.75	87	105	192
7	2.5	86	118	204
8	2.25	97	123	220
9	2	122	141	263
10	1.75	133	175	308
11	1.5	140	170	310
12	1.25	154	160	314
13	1	167	158	325
14	0.75	185	154	339
15	0.5	159	145	304
16	0.25	175	145	320
Total number of spores		1887	1964	3851

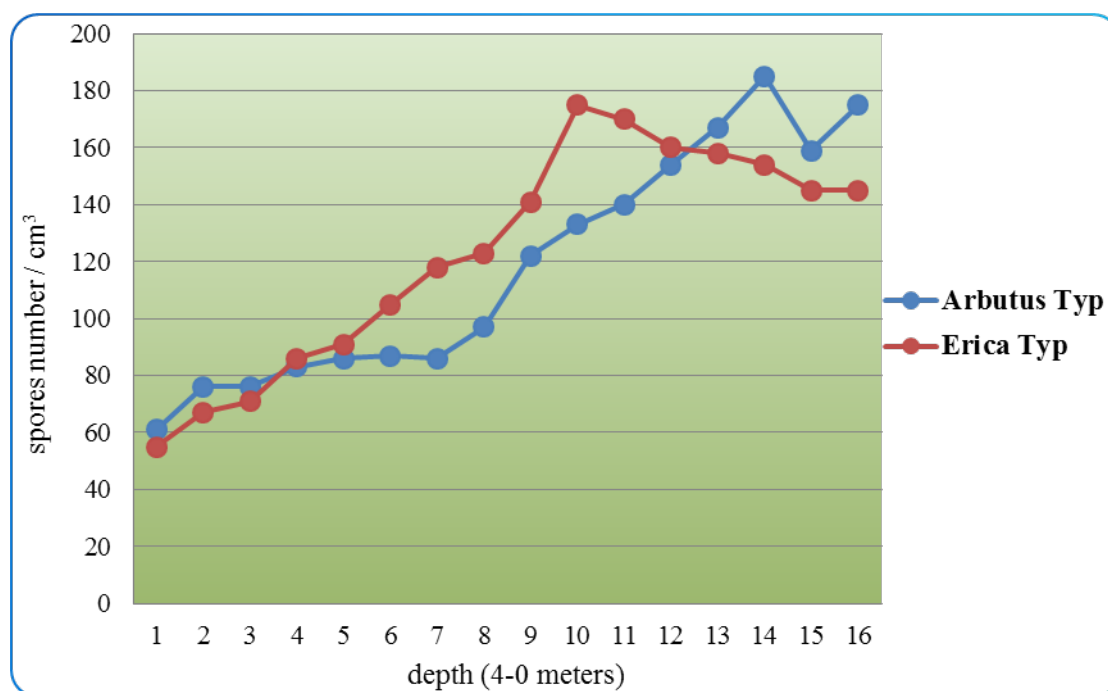


Figure 1. The spore's dispersion for two genres of Ericaceae family according to the depth

By observation of the table 1 noted that up to the sample 10 (1.75 m of depth) for *Erica* Type and the sample 14 (0.75 m of depth) for *Arbutus* Type, the number of spores of Ericaceae family, undergoing an immediate increase. (Photo 1).

The data show that the increase of the representative's presence of Ericaceae family should be associated with the typical vegetation to the Mediterranean shrubs, by mains of which is represented in this time Elbasan with its surroundings [13].

As shown in Figure 1, all Ericaceae family forms, from the bottom toward the surface is increasing their overall presence. One of the reasons for this increase may be related to the fact that new forms of pollen are stored better than older ones to meet the depths samples.

It should be noted that the pollen is preserved better if sedimentary environment lacking oxygen, or is acidic, suitable conditions these, for decomposing organisms of pollen [24,25].

So there is an upward trend, which is associated with the best chance of saving them from the bottom to the surface deposits. But in this storage may have affected the ecological and geographical factors.

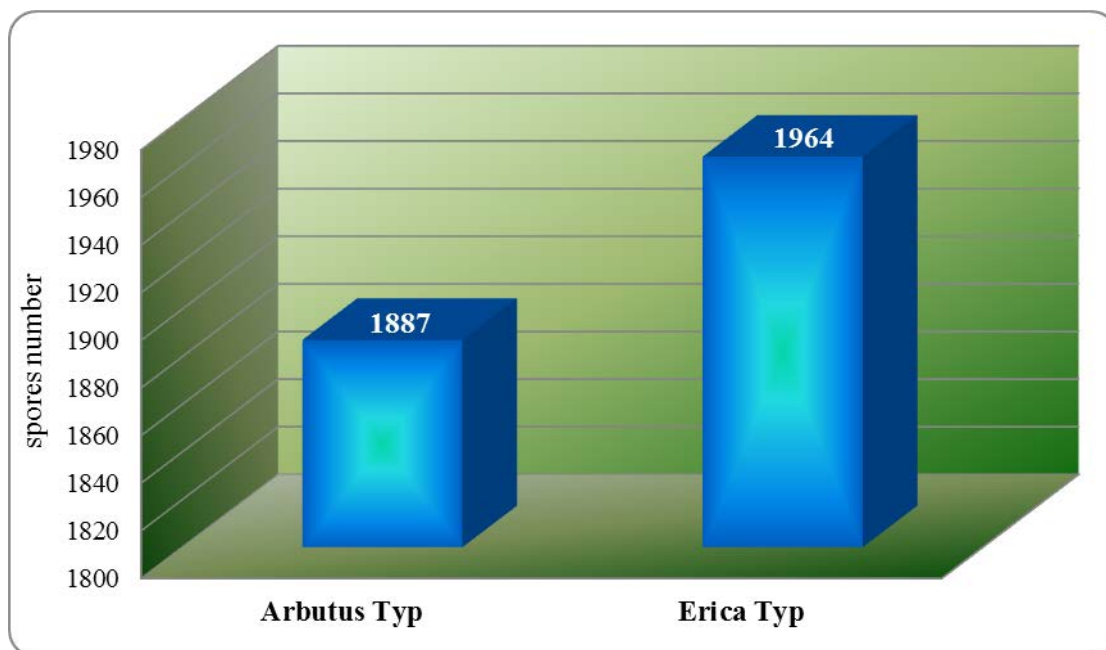


Figure 2. The total number of spores according to two Genres of Ericaceae family

Based on the data presented in table 1 and figure 2 the spore's total number of *Erica* Type is greater from the spore's number of *Arbutus* Type, respectively 1964 and 1887 spores. (Figure 2). Also it notes that all palynophorms are present at all depths.

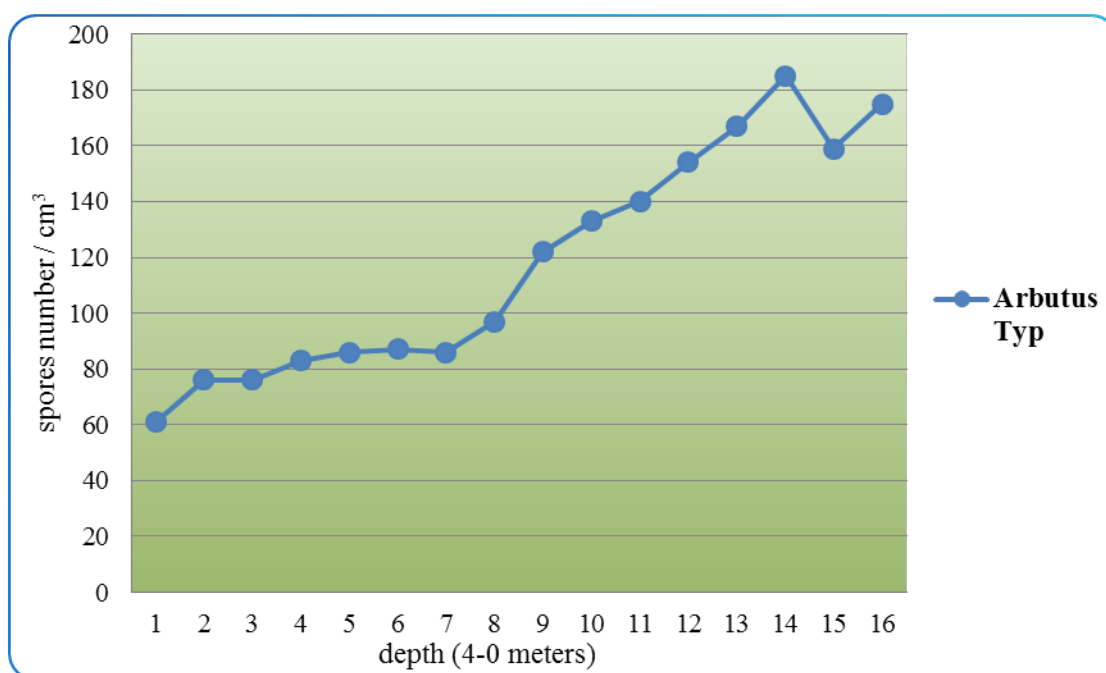


Figure 3. The spore's dispersion of *Arbutus* Type according to the depth

The dispersion rate of spores for *Arbutus* Type, for different samples is presented (Figure 3). In view of this we have just discussed, so the increase trend of the representative's presence of Ericaceae family from the bottom to the surface should be associated with the Mediterranean shrubs spontaneous vegetation that have prevailed until 1100-1700 years.

While the decrease of the total number of spores after these years (in the surface sample) can be dedicated to deforestation associated with the impact of agricultural policies over the years to increase the plantation of fruit trees and other plants cultivated associating with them.

In the figure 4 is show the dispersion spores of the *Erica* Type from the bottom to the surface.

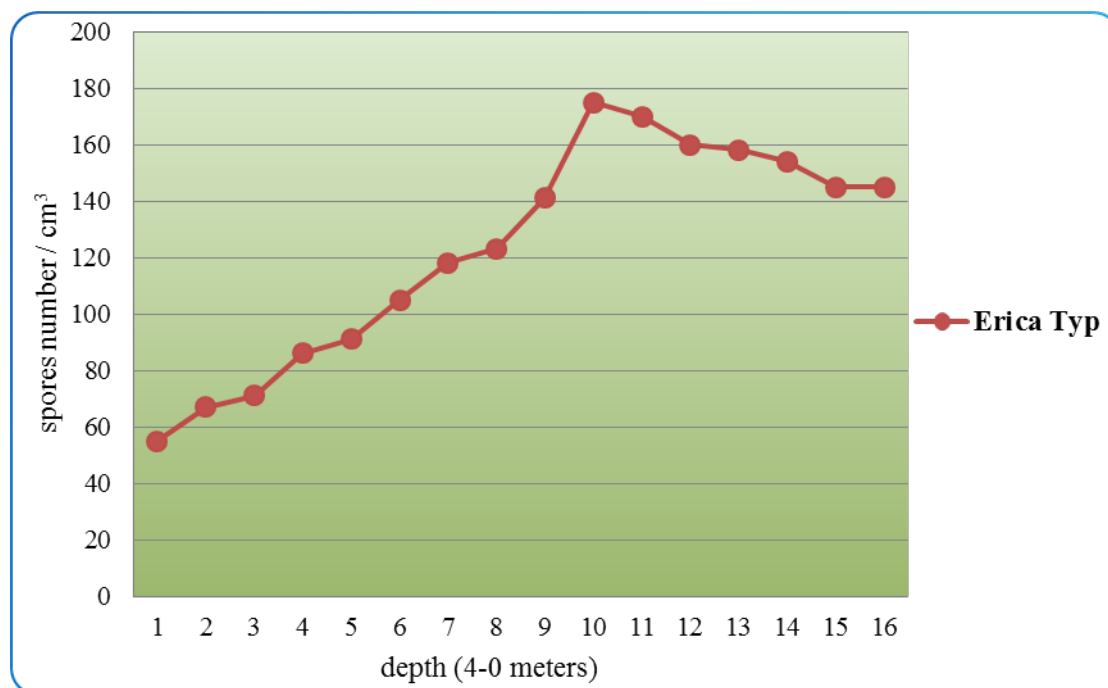


Figure 4. The spore's dispersion of *Erica* Type according to the depth

Climate can cause land use changes and adjustments reactions or human societies to climate fluctuations cause complex impacts on the environment [26,27]. Given the presence of particles carbon micro grains in the sample we believe that herbal landscape of Elbasan city, as a result of the war would have suffered devastation from massive burns and consequently for its reconstruction probably had plenty of time.

We believe that the stoppage trend towards increasing to the pollen in the samples, especially those shrubs-trees, should be related to the gradual impact in times of anthropogenic factors for the deforestation and agricultural policies over the years to increase the plantation of fruit trees, especially cultivated plants and associating with them, the result of which is the crown today with cultivars olive surrounding the Elbasan city. These reports reinforce more the idea of a potential stress suffered herbal landscape, stress that must be connected to the social and historical factors that has passed the region in recent years. Socio-economic development of the Elbasan city in the samples obtained in the study led intervention and ongoing transformations in the landscape forming natural herbal green crown of the city consisting of olive plantations with other cultivated plants [28].

Landscape of the city of Elbasan plant surrounded by gentle hills of the Mediterranean climate must have been the subject of major transformations to increase the area of olive and other agricultural plants. The region is mentioned as an important exporter of olive oil, wine, other agricultural products and livestock [29].

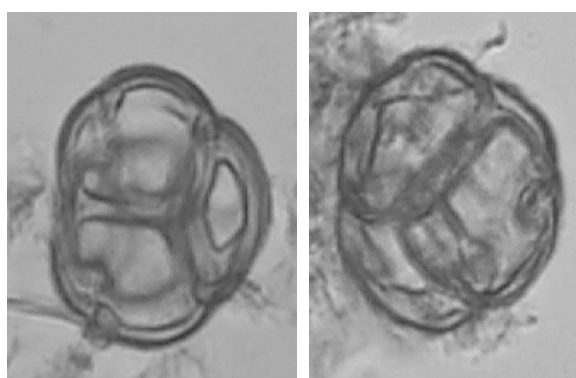
The quantitative data through spores and pollens variety of *Arbutus* and *Erica* type shows the direction of evolution of Ericaceae family mentioned in the study. By analyzing the data we can conclude that Elbasan city with its surroundings represents typical Mediterranean shrub vegetation.



## CONCLUSIONS

1. The two representatives of Ericaceae family are present for depth 4 meters up near the surface 0.25 meters.
2. The numbers of spores for *Erica* Type are greater than this of *Arbutus* Type.
3. The spore's number to two representatives of Ericaceae family from the bottom toward the surface is increasing their overall presence, but in surface samples observed a decrease in the total number of spores.
4. Elbasan city is represented by Mediterranean maquis, associated with fruit trees of crop plants that reflect the social-economic development of the town during 2000 years.

### Appendix 1. Microscopic photos



10 μm

Photo 1. Ericaceae Family spores

## LITERATURE

- [1] Birks, H.J.B., and Birks H.H.: Quaternary Palaeoecology. Arnold, London: (1980), 289.
- [2] Faegri, K., and Iversen, J.: Textbook of Pollen Analysis, 4th Edition. Wiley, Chichester: (1989), 328.
- [3] Davis, O.K.: Preliminary pollen analysis of Neogene and Quaternary sediment of The Great Salt Lake, U.S.A. - Proceedings Pliocene Conference, AASP Contribution, Arizona, (1999), 34: 227-240.
- [4] Pacini, E., and Franchi, G.G.: Il polline: Biologia e Applicazioni. – Quaderni di biologia, Bologna, (1978), 12: 8-53.
- [5] Paccini, E., and Hesse, M.: Pollenkitt- its composition forms and functions. Flora 200: (2005), 399-415.
- [6] Kapidani, G.: Bazat e Palinologjisë. – Sejko Infoservis, Elbasan, (1996), 230 pp.
- [7] Kapidani, G., and Jançe, A.: Të dhëna të pjesshme mbi studimin e sporeve dhe poleneve në depozitimet e Kuaternarit në qytetin e Elbasanit. - Buletini Shkencor UE, Elbasan, (2004), 1: 58-65.

- [8] Bryant, V.M., and Holloway, R.G.: Archaeological palynology, in *Palynology: Principles and Applications*, vol. 3 (J. Jansonius and D. C. McGregor, eds.) Dallas, Am. Assoc. Strat. Palynol. Found: (1996), 913-917.
- [9] Moore, P.D., and Webb, J.A.: *An illustrated Guide to Pollen Analysis*. - Department of Plant Sciences, King's College, Hodder and Stoughton, London, (1978), 133: 216-217.
- [10] Shalla, M., Xhomo, A., Kodra, A., and Xhafa, Z.: *Gjeologjia e Shqipërisë. Shtëpia Botuese "Naim Frashëri"*, Tiranë: (1983), 343 pp.
- [11] Muhameti, P., Gjani, E., and Roqi, R.: *Palinostratigrafia e depozitimeve të Tortonianit në pjesën lindore të Ultësirës pranë Adriatikut në bazë të studimit të sporopoleninit*. – Buletini Nafta dhe Gazi, Fier, (1984), 204 pp.
- [12] Forest, C.E., et al.: *Paleoaltimetry incorporating atmospheric physics and botanical estimates of paleoclimate*. - *Bulletin of the Geological Society of America* 111: (1999), 497-511
- [13] Jançe, A., and Kapidani, G.: *Palynological data of Compositae and Umbelliferae families during Holocene Period in Elbasan city* – J. Int. Environmental Application and Science, (JIEAS – 2011), (2011), Vol. 6, No. 5: 729-733.
- [14] Huntley, B., and Prentice, I.C.: *Holocene vegetation and climates of Europe*. University of Minnesota: Minneapolis: (1993), 136-168.
- [15] Allen, J.R., Huntley, B., and Watts, W. A.: *Weichselian palynostratigraphy, palaeovegetation, and palaeoenvironment: the record from Lago Grande di Monticchio, southern Italy*. Quaternary International, (2000), 73/74: 91-110.
- [16] Lotter, A.F., Birks, H.J.B., Eicher, U., Hofmann, W., Schwander, J., and Wick, L.: *Younger Dryas and Alleröd temperatures at Gerzensee (Switzerland) inferred from fossil pollen and cladoceran assemblages*. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, (2000), vol. 159: 349-361.
- [17] Behre, K.E.: *The interpretation of anthropogenic indicators in pollen diagrams*, *Pollen et Spores*, (1981), 23: 225-245.
- [18] Miras, Y., Laggoun-Défarge, F., Guenet, P., and Richard, H.: *Multidisciplinary approach to changes in agro-pastoral activities since the Subboreal in the surroundings of the "nurse d'Espinasse" (Puy de Dôme, French Massif Central)*, *Vegetation History and Archaeobotany*, (2004), vol.13: 91-103.
- [19] Court-Picon, M., Buttler, A., and Beaulieu, J.L.: *Modern pollen-vegetation relationships in the Champsaur valley (French Alps) and their potential in the interpretation of fossil pollen records of past cultural landscape*. *Review of Palaeobotany and Palynology*, (2005), vol.135: 13-39.
- [20] Erdtman, G.: *The acetolysis method. A revised description*. *Svensk Botanisk Tidskrift*, (1960), 54: 561-564.
- [21] Erdtman, G.: *Handbook of palynology. An introduction to the study of pollen grains and spores*. Hafner Publishing Company, New York, (1969), 486 pp.
- [22] Kapidani, G.: *Fjalori i Terminologjisë Palinologjike*. Sejko, Elbasan, (2005), 149 pp.
- [23] Kisser, J.: *Bemerkungen zum Einschluss in Glycerin-Gelatine*. *Z. wiss. Mikr. Berlin*, (1935), 51 pp.
- [24] Havinga, A.J.: *Palynology and pollen preservation*, *Rev. Palaeobot. Palynol.* (1967), 2: 81-98.
- [25] Havinga, A.J.: *An experimental investigation into the decay of pollen and spores in various soil types*, in: *Sporopollenin* (J. Brooks, et al., eds.), London, Academic Press: (1971), 446-479.
- [26] Weninger, B., Clare, L., Rohling, E.J., Bar-Yosef, O., Böhner, U., Budja, M., Bundschuh, M., Feurdean, A., Gebel, H.G., Jöris, O., Linstädter, O., Mayewski, P., Mühlenbruch, T., Reingruber, A., Rollefson, G., Schyle, D., Thissen, D., Todorova, H., and Zielhofer, C.: *The*

impact of rapid climate change on prehistoric societies during the Holocene in the eastern Mediterranean. *Documenta Praehistorica*, (2009), 36: 551-583.

- [27] Mercuri, A.M., Sadori, L., and Uzquiano Ollero, P.: Mediterranean and north- African cultural adaptations to mid-Holocene environmental and climatic changes. *The Holocene*, (2011), 21: 189-206.
- [28] Hasanaj, C., Islami, S., Korkuti, M., Prendi, F., Anamali, S., and Shukriu, E.: *Historia e Shqipërisë*: (2004), 667 pp. [www.home.no/dukagjin](http://www.home.no/dukagjin).
- [29] Panajoti, Dh.: *Resurset gjenetike të ullirit*. QTTB Vlorë: (2008), 36 pp.

**XI CONFERENCE OF CHEMISTS, TECHNOLOGISTS AND ENVIRONMENTALISTS OF REPUBLIC OF SRPSKA**

**XI Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske**

## **S P O N S O R S**



Vasilija Ostroškog 1 | 78000 Banja Luka | tel/fax: +387 51 257 222  
e-mail: sinex@blic.net | www.sinekslab.com

**Retsch**

**bürkle**

**ATAGO**

**memmert**

**Amarell** GmbH & Co.KG

**ARCTIKO**  
The art of simplicity®

**KAVALIER**

**Raypa**

**VELP**  
SCIENTIFICA

**MILESTONE**  
MISCHWANE  
LABORATORY SYSTEMS

**GFL**

**LGC** Standards  
Excellence through measurement

**BRAND**

**lach:ner**

**Hettich**  
LAB TECHNOLOGY

**Nabertherm**  
MORE THAN HEAT 30-3000 °C

**MN**  
MACHEREY-NAGEL

**KERN**  
WAAGEN - GEWICHTE - BALANCES - WEIGHTS

**WTW**

**HANNA**  
instruments

**IKA**

**SIMAX**

**EVERmed**  
MEDICAL REFRIGERATION

**GERBER**  
INSTRUMENTS  
Since 1892

**GLASSCO**

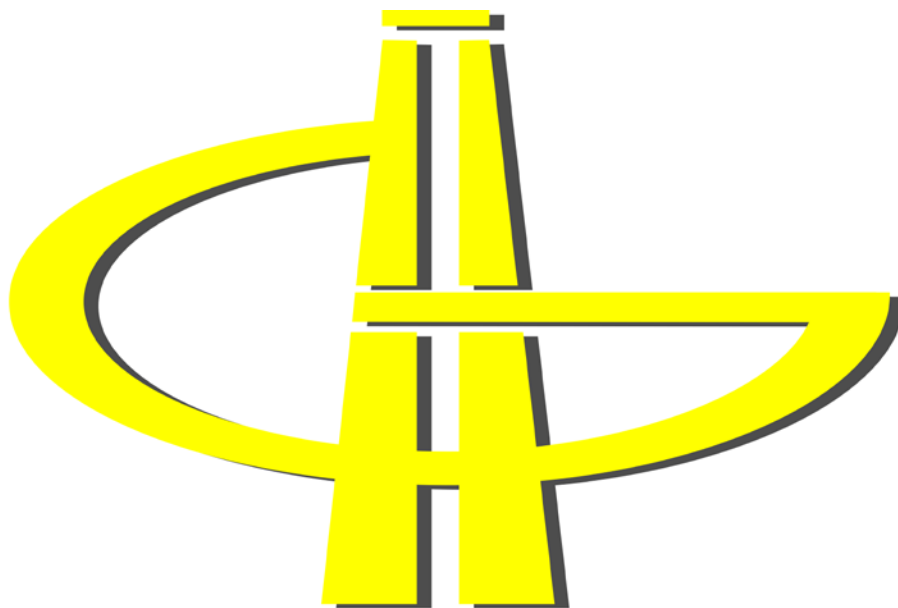


T R U E   A L C H E M Y



East Code

[www.eastcode.net](http://www.eastcode.net)



**Institut za građevinarstvo "IG"**  
**d.o.o. Banja Luka**

[www.institutig.com](http://www.institutig.com)



HEMIJSKA INDUSTRIJA

**DESTILACIJA** AD

TESLIĆ

# LOTRIČ

## METROLOGY

LOTRIČ Control d.o.o.

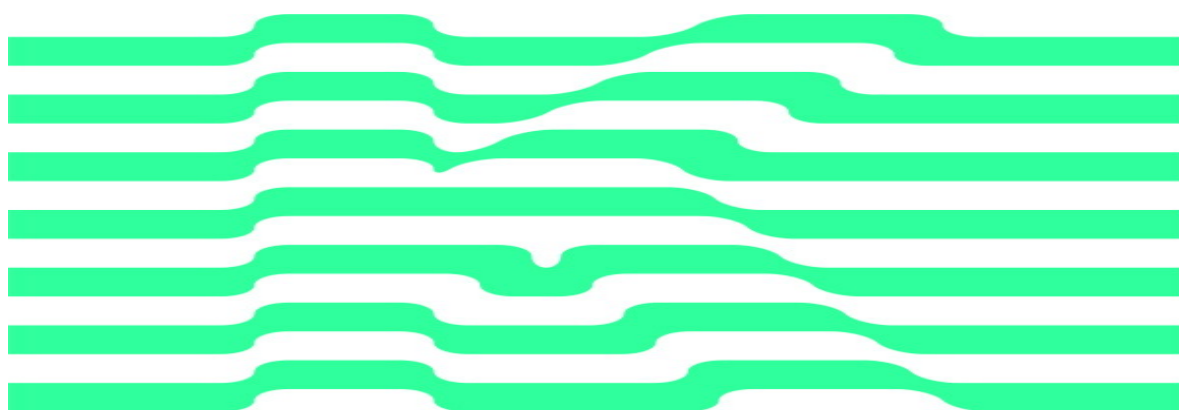
T: +387 36 327 754

Sv. Leopolda Mandića br. 9

E: [info@lotric.ba](mailto:info@lotric.ba)

BA - 88000 Mostar

W: [www.lotric.ba](http://www.lotric.ba)



# Klarwin®

Fluid  
Perfection®





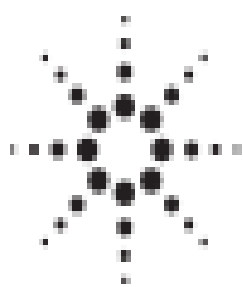
**GAZDINA<sup>TM</sup>**  
— r a k i j a —



**Prijedorčanka<sup>®</sup>**  
...prirodan izbor.



**ALPHA**CHROM



**Agilent Technologies**

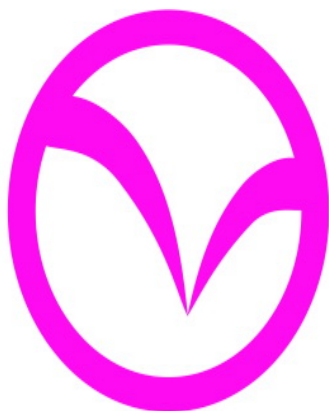
— *Authorized Distributor*



ГРАД БАЊА ЛУКА

---

CITY OF BANJA LUKA



exclusive lingerie





# ЈП "ДЕП-ОТ" д.о.о.

## РЕГИОНАЛНА ДЕПОНИЈА БАЊА ЛУКА

Булевар Војводе Живојина мишића 23, Бања Лука, тел: +387 51 258 320; fax: +387 51 258 321

ЖР: 5550070020927813, Нова Банка, Бања Лука; 5620998132697192, НЛБ Банка, Бања Лука

ПИБ: 401664160004

---



Технолошки Еко Центар д.о.о. Брчко

**CX COMPLEX**

*za kvalitetan otisak i dobar utisak*

**W DESIGN & PRINT CENTAR  
STUDIO**



**University of Banja Luka Faculty of  
Technology**

Stepe Stepanovića 73  
78 000 Banja Luka Phone: +387 51 465 032  
e-mail: [info@tfbl.org](mailto:info@tfbl.org) web: [www.tfbl.org](http://www.tfbl.org)

