

UDK:54+66+502/504

ISSN 2232-755X

GLASNIK
HEMIČARA, TEHNOLOGA I EKOLOGA
REPUBLIKE SRPSKE



BANJALUKA
BOSNA I HERCEGOVINA
DECEMBAR, 2011.

UDK:54+66+502/504

ISSN 2232-755X

GLASNIK
HEMIČARA, TEHNOLOGA I EKOLOGA
REPUBLIKE SRPSKE

6

BANJALUKA
BOSNA I HERCEGOVINA
DECEMBAR, 2011.

**Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske
Gazette of Chemists, Technologists and Environmentalists of
Republic of Srpska**

Izdavač- Publisher

Tehnološki fakultet, Univerzitet u Banjaluci
Faculty of Technology, University of Banjaluka

Za izdavača – For Publisher

Prof.dr Miloš Sorak – Dekan (Dean)

Glavni i odgovorni urednik - Editor-in-Chief

Prof.dr Ljiljana Vukić,

Sekretar – Secretary

Jovanka Berberović

Lektor engleskog jezika - Copy editor for English

Sanja Josifović-Elezović

Međunarodni uređivački odbor – International Editorial Board

Prof.dr Slavko Mentus, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, Srbija,
Prof.dr Sonja Đilas, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet, Novi Sad, Srbija,
Prof.dr Milan Matavulj, Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Novi Sad, Srbija,
Prof.dr Miodrag Lazić, Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Leskovac, Srbija,
Prof.dr Branko Bugarski, Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, Srbija,
Doc.dr Tatjana Rijavec, Univerza v Ljubljani, Naravoslovnotehniška fakulteta, Ljubljana, Slovenia,
Doc.dr Simona Jevšnik, Univerza v Ljubljani, Akademija za dizajn, Ljubljana, Slovenia,
Prof.dr Todor Vasiljević, Victoria University, School of Biomedical and Health Sciences, Melburn, Australia.

Uređivački odbor iz BiH - Editorial Board from B&H

Dr Branko Škundrić, akademik, Prof.dr Jasminka Sađadinović, Prof.dr Midhat Jašić,
Prof.dr Miloš Sorak, Prof.dr Jelena Penavin-Škundrić, Prof.dr Nedeljko Čegar, Prof.dr Mihajlo Ristić, Prof.dr Miloš Šolaja,
Prof.dr Miroslav Grubačić, Prof.dr Radana Đudić, Prof.dr Zora Popović, Prof.dr Milorad Maksimović, Prof.dr Dušanka
Stojanović, Prof.dr Asima Davidović, Prof.dr Zoran Kukrić, Prof.dr Slavica Grujić, Prof.dr Slavica Sladojević,
Prof.dr Ljiljana Topalić-Trivunović, Doc.dr Snježana Mandić, Doc.dr Svjetlana Janjić,

Kompjuterska priprema – Computer preparing

Mr Saša Papuga

Tiraž - Copy

200 primjeraka

Adresa redakcije – Address of Editorial Office

Tehnološki fakultet
Ul.Vojvode Stepe Stepanovića 73
51 000 Banjaluka
e-mail. glasnik@tfbl.org
www.tfbl.org

SADRŽAJ CONTENT

B. Rodić-Grabovac, R.Đuđić, Lj. Topalić-Trivunović, M. Balaban

- ANTIMIKROBNO DJELOVANJE MODIFIKOVANOG CELULOZNOG VLAKNA SA VEZANIM CEFALEKSIN MONOHIDRATOM 1
ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF MODIFIED CELLULOSIC FIBER WITH BONDED CEPHALEXIN MONOHYDRATE

R. Petrović, N. Čegar, J. Penavin-Škundrić, D. Lazić

- ADSORPCIJA VODENE PARE NA ZSM-5 ZEOLITU 11
ADSORPTION OF WATER VAPOUR ON ZSM-5 ZEOLITE

N. Čegar, R. Petrović, J. Penavin, B. Škundrić

- UTICAJ Co^{2+} JONA NA KATALITIČKE OSOBINE Y-ZEOLITA 17
INFLUENCE OF Co^{2+} IONS ON CATALYTIC CHARACTERISTICS OF Y ZEOLITE

O. Grujić, J. Pejin

- TEHNOLOŠKA OCENA JARIH SORTI PIVSKOG JEČMA IZ SELEKCIONIH OGLEDA ŽETVE 2009. GODINE 23
TECHNOLOGICAL EVALUATION OF SPRING BREWER'S BARLEY VARIETIES FROM SELECTIVE EXPERIMENTS OF CROP 2009

S. Jahić, M. Veladžić, I. Šišić, H. Makić

- UTICAJ DODANIH BILJNIH I ANIMALNIH MASNOĆA U HRANI ZA BROJLERE NA FIZIČKO-MEHANIČKE I HEMIJSKE KARAKTERISTIKE TIBIJALNE KOSTI 33
THE EFFECTS OF ANIMAL AND VEGETABLE FATS ADDED TO BROILERS NUTRITION ON PHYSICAL-MECHANICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF TIBIA BONES

C. Милосављевић, М. Милосављевић, Д. Петковић

- ODREĐIVANJE KONCENTRACIJE POLIHLOROVANIH BIFENILA U VODI ZA PIĆE NA PODRUČJU KOSOVSKO-MITROVAČKOG OKRUGA 41
DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS CONCENTRATION IN DRINKING WATER IN KOSOVSKA MITROVICA DISTRICT

ANTIMIKROBNO DJELOVANJE MODIFIKOVANOG CELULOZNOG VLAKNA SA VEZANIM CEFALEKSIN MONOHIDRATOM

Branka Rodić-Grabovac^{1*}, Radana Đudić¹, Ljiljana Topalić-Trivunović¹, Milica Balabar²
Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet Banjaluka¹, BiH
Univerzitet u Banjaluci, Prirodno-matematički fakultet Banjaluka², BiH

ISSN 2232-755X

UDC 677.463:615.33.015.8

Naučni rad

*U radu je ispitano antimikrobno djelovanje modifikovanog celuloznog vlakna sa vezanim cefaleksin monohidratom. Vezivanje antibiotika na oksidovano celulozno vlakno sa različitim sadržajem karboksilnih grupa provedeno je sorpcijom u vodenom rastvoru hemoterapeutika tokom 30 minuta. Maksimalna količina vezanog antibiotika iznosila je 18,08 mg/g na uzorku modifikovanog celuloznog vlakna sa 7,06% karboksilnih grupa. Antimikrobno djelovanje ovako dobijenog biološki aktivnog vlakna u formi zavoja testirano je metodom difuzije na agarnoj ploči u odnosu na mikroorganizme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Bacillus cereus*. Testiranje trajnosti djelovanja modifikovanog celuloznog vlakna pokazalo je da i nakon 48 sati uzorci zavoja sa vezanim antibiotikom pokazuju produženo antimikrobno djelovanje.*

UVOD

Brojni radovi (1-6) su pokazali da vezivanje lijekova jonskom, slabom kovalentnom ili koordinativnom vezom na polimerne nosače omogućava ciljano otpuštanje lijeka optimalne koncentracije i kontrolisanom brzinom, što povećava efikasnost terapije i redukuje negativne sporedne efekte.

Infekcije izazvane patogenim mikroorganizmima koje se javljaju pri operativnim zahvatima i kod različitih vrsta rana značajno smanjuju brzinu zacjeljivanja i povećavaju rizik od lokalnih i opštih komplikacija. Stoga je dobijanje polimernih materijala sa kontrolisanim i produženim antimikrobnim djelovanjem pogodnih za lokalnu primjenu na mjestu infekcije predmet opsežnih i intenzivnih istraživanja (7-11).

Cilj ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti vezivanja cefaleksin monohidrata na modifikovano pamučno vlakno u formi zavoja i ocjena antimikrobnog djelovanja ovako dobijenog vlakna u odnosu na mikroorganizme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Bacillus cereus*.

EKSPERIMENTALNI DIO

Materijal i metode rada

Oksidovano celulozno vlakno (OC) u formi zavoja dobijeno je tretiranjem pamučnog zavoja (Sanitex-Velika Kladaša, 100 % pamuk) smjesom $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{NaNO}_2$ tokom 18, 20 i 24 sata prema postupku opisanom u literaturi (12). Sadržaj karboksilnih grupa oksidovanog celuloznog zavoja određen je kalcijum-acetatnom metodom (13), a sadržaj karbonilnih grupa hidroksilaminskom metodom (14).

Vlakno sa antimikrobnim djelovanjem dobijeno je tretiranjem oksidovanog celuloznog zavoja vodenim rastvorom cefaleksin monohidrata pod sljedećim uslovima:

- modul kupatila 1:200
- koncentracija antibiotika $3,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$
- trajanje sorpcije 30 minuta
- temperatura $23 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$

Nakon završetka sorpcije oksidovanog celuloznog zavoja iz rastvora antibiotika uzorci su isprani destilovanom vodom i osušeni na sobnoj temperaturi.

Desorpcija vezanog anestetika testirana je u fiziološkom rastvoru pod sljedećim uslovima:

- modul kupatila 1:100

* Korespondentni autor: Branka Rodić-Grabovac, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, V.S.Stepanovića 73, Banjaluka, BiH, e-mail: brankarg@blic.net

- trajanje desorpcije 0-24 sata
- temperatura 23 ± 2 °C

Količine sorbovanog i desorbovanog antibiotika sa oksidovanog celuloznog vlakna određena je spektrofotometrijski na UV-VIS spektrofotometru Milton Roy SPECTRONIC 1201, na karakterističnoj talasnoj dužini za cefaleksin monohidrat, 262 nm.

Uzorci modifikovanog celuloznog vlakna (OC I i OC II) sa različitim sadržajem vezanog antibiotika pripremljeni su za ispitivanje antimikrobnog djelovanja tako što su osušeni, isječeni na komade površine 1 cm² i tretirani pod UV lampom.

Antimikrobno aktivnost uzoraka modifikovanog celuloznog vlakna sa vezanim antibiotikom u odnosu na mikroorganizme *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* i *Bacillus cereus* ispitana je u dva oglada. U prvom ogledu su uzorci OC I i OC II sa vezanim antibiotikom stavljeni na hranjivi agar na koji je nasijan 1 ml tečne kulture određenog test mikroorganizma i ostavljeni na inkubaciju 24 sata na 37 °C (15). Kao kontrolni uzorci korišteni su uzorci OC I i OC II bez vezanog antibiotika. Rezultati su iskazani kao dijametar zone inhibicije u milimetrima.

U drugom ogledu je određivana trajnost antimikrobnog djelovanja tako što su uzorci oksidovane celuloze sa vezanim cefaleksin monohidratom čuvani na sterilnoj vlažnoj hranjivoj podlozi 24 sata. Po isteku tog vremena uzorci su premješteni u Petri šolje zasijane test-mikroorganizmima, termostatirane na 37°C tokom 42 sata, nakon čega je vršeno mjerenje zone inhibicije. Ovaj test ponovljen je sa uzorcima koji su čuvani pod istim uslovima 48 sati.

Ispražnjene Petri šolje takođe su zasijane kulturama test-mikroorganizama i termostatirane na 37°C tokom 42 sata radi određivanja inhibitorne aktivnosti antibiotika otpuštenog sa uzoraka u vlažnu sterilnu hranjivu podlogu tokom dva ispitivana vremena, 24 i 48 sati. Nakon termostatiranja zabilježen je procenat izrasta test-mikroorganizama.

Svi uzorci su testirani u 20 ponavljanja i rezultati dati kao srednja vrijednost.

REZULTATI I DISKUSIJA

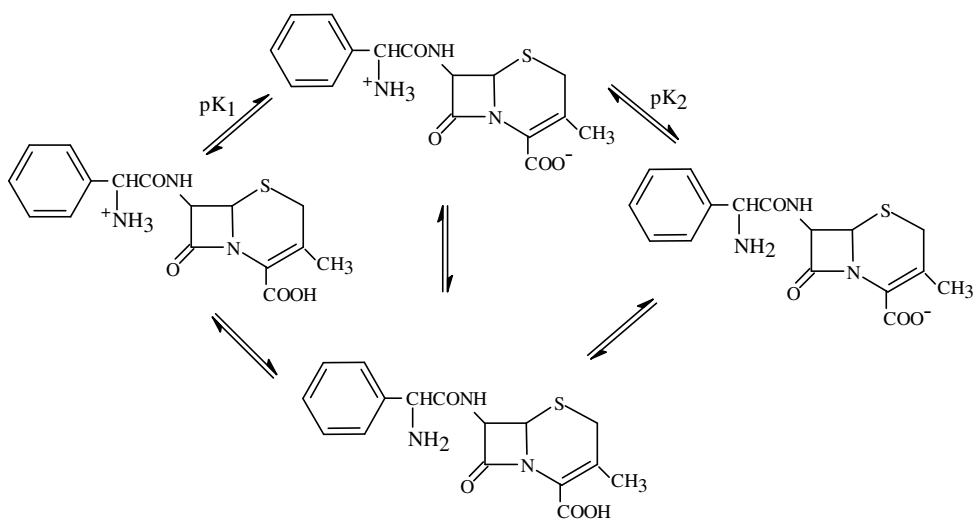
Oksidovano celulozno vlakno u formi zavoja sa 2,84-7,06% karboksilnih grupa dobijeno je selektivnom oksidacijom smjesom HNO₃/H₃PO₄/NaNO₂ tokom 18-24 sati. Uticaj trajanja procesa oksidacije na sadržaj karboksilnih i karbonilnih grupa dat je u tabeli 1.

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

Table 1: The influence of oxidation duration on the carboxyl and carbonyl groups content in oxidized cellulose fiber in the form of bandage

Reakcioni sistem HNO ₃ /H ₃ PO ₄ 2:1(vol) 1,4% NaNO ₃ (tež/vol) Reaction system HNO ₃ /H ₃ PO ₄ 2:1(vol) 1,4% NaNO ₃ (weight/volume)		
temperatura 23 ± 2 °C Temperature 23 ± 2 °C		
Vrijeme, h Time	Sadržaj COOH, % COOH Content %	Sadržaj CO, % CO Content %
18	2,84	1,69
20	4,54	2,58
24	7,06	3,10

Karboksilne grupe koje su nastale oksidacijom celuloznog vlakna su omogućile vezivanje antibiotika cefaleksin monohidrata. Cefaleksin je u vodenim rastvorima prisutan u obliku cviterjona, koji je u ravnoteži sa neutralnom molekulom. Disocijacija cefaleksina pri pH 0-14 može se predstaviti na sljedeći način:



Slika 1: Disocijacija cefaleksina u području pH 0-14
 Figure 1: Cephalexin dissociation in region pH 0-14

Sorpcija cefaleksina na oksidovano celulozno vlakno u formi zavoja u području izoelektrične tačke antibiotika može se prikazati na sljedeći način:

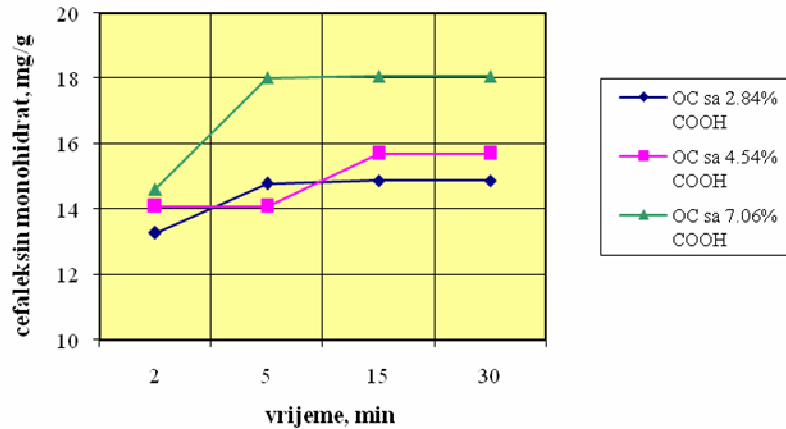


Cviterjon antibiotika transformiše se u katjon koji onda reaguje sa polikarboksilatnim anjonom oksidovane celuloze. Rezultati sorpcije cefaleksin monohidrata na oksidovano celulozno vlakno u formi zavoja (OC) prikazani su u tabeli 2.

Tabela 2. Količina vezanog cefaleksina na OC (mg/g), modul kupatila 1:200
 Table 2: The amount of bonded cephalexin on OC (mg/g), bath module 1:200

% COOH u uzorku OC % COOH in OC sample	Trajanje sorpcije, min Sorption duration, min			
	2	5	15	30
2,85	13,27	14,79	14,88	14,88
4,54	14,08	14,09	15,70	15,70
7,06	14,62	18,03	18,08	18,08

Na osnovu podataka iz tabele 2 i sa slike 2 uočljivo je da se količina vezanog antibiotika povećava sa povećanjem sadržaja karboksilnih grupa u uzorku OC. Najveću količinu cefaleksin monohidrata 18,08 mg/g vezao je uzorak OC sa 7,06 % COOH grupa, za vrlo kratko vrijeme trajanja sorpcije, 5-15 minuta(16).



Slika 1: Količina vezanog cefaleksina monohidrata na OC (mg/g)
Figure 1: The amount of bonded cephalexin monohydrate on OC (mg/g)

Praćenje promjene pH vrijednosti u rastvoru tokom procesa sorpcije antibiotika pokazalo je da pH vrijednost opada do vrijednosti pri kojoj se postiže maksimalna količina vezanog antibiotika i dalje se ne mijenja. Najniže postignute pH vrijednosti 3,82; 3,40 i 3,37 nakon 30 minuta sorpcije cefaleksina monohidrata, dobijene su za uzorke OC sa 2,84; 4,54 i 7,06% karboksilnih grupa, respektivno.

Sa jedne strane, snižavanjem pH vrijednosti ispod 4, smanjuje se stepen disocijacije karboksilnih grupa OC čija je vrijednost $pK_a \approx 4$ (17) koje učestvuju u vezivanju antibiotika. Sa druge strane, u datom pH području onemogućen je veći prelaz cefaleksina iz forme cviterjona sa vrijednošću pI 4,71 (18) u katjonsku formu (pK_1 2,34) čija je sorpcija energetski povoljnija od sorpcije cviterjona. Nakon 30 minuta sorpcije, i pored nepovoljnog uticaja pH vrijednosti na formu antibiotika koja je pogodna za vezivanje na oksidovanu celulozu, vezano je 14,88-18,08 mg/g hemoterapeutika.

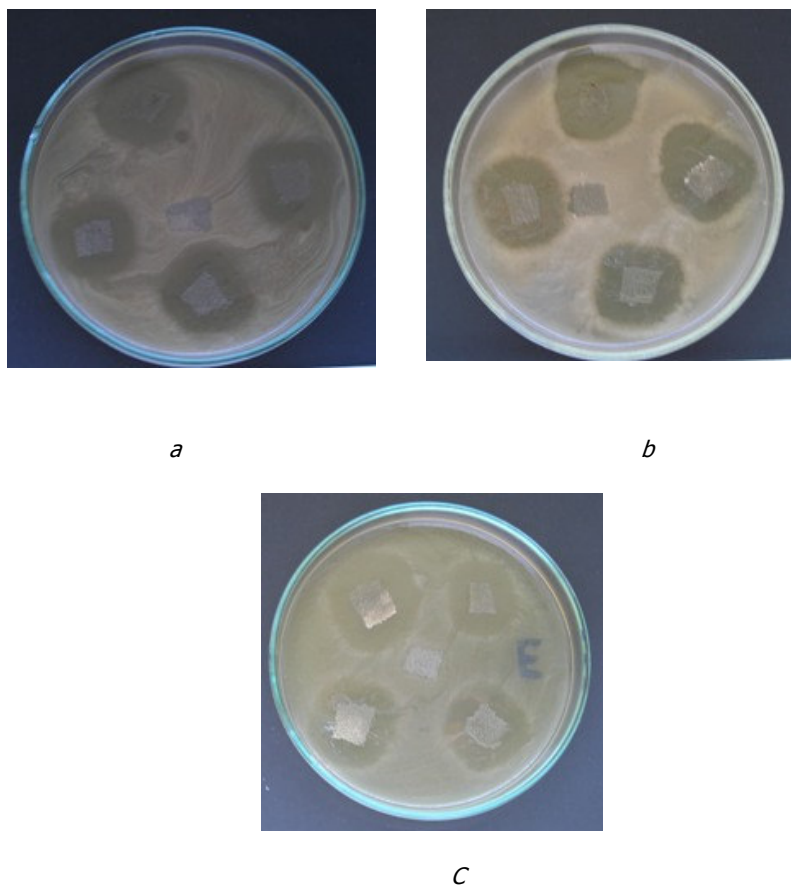
Iz podataka za desorpciju cefaleksina monohidrata prikazanih u tabeli 3 može se vidjeti da se nakon 24 h u fiziološkom rastvoru sa OC otpusti 11,42-24,04% od ukupno vezanog antibiotika. Kod uzoraka sa većim sadržajem karboksilnih grupa nakon tri sata uočava se blagi porast količine otpuštenog antibiotika iz čega proizilazi da duža desorpcija pogoduje hidrolizi i raskidanju veza između karboksilnih grupa OC i amino-grupa cefaleksina.

Tabela 3. Količina otpuštenog cefaleksina sa OC (mg/g) u 0,95% NaCl, modul kupatila 1:100
Table 3. The amount of released cephalexin from OC (mg/g) in 0,95% NaCl, bath module 1:100

% COOH u uzorku OC % COOH in OC sample	Trajanje desorpcije, h Desorption duration, h			
	1	2	3	24
2,85	1,50	1,50	1,62	1,70
4,54	3,07	3,10	3,22	3,46
7,06	3,93	4,02	4,08	4,52

Eksperimenti sa različitim vrstama katjon-izmjenjivih vlakana opisani u literaturi (19) pokazuju da vrsta vlakana, odnosno prisutnih jonoizmjenjivih grupa, određuje jačinu vezivanja i otpuštanja lijekovitih preparata. Testiranje polietilenskih vlakana kalemljenih akrilnom kiselinom koja sadrže jaku $-SO_3H$ ($pK_a < 1$) i slabu $-COOH$ ($pK_a \approx 4$) grupu pokazalo je da se hemoterapeutici vežu čvršće i otpuštaju sporije sa vlakana koja posjeduju kiselijske sulfo-grupe, u odnosu na vlakna sa slabom kiselim karboksilnim grupama. Ovo je u skladu sa rezultatima dobijenim za sorpciju i desorpciju cefaleksina monohidrata na oksidovanu celulozno vlakno u formi zavoja. Ista istraživanja (19) navode da jonska jačina rastvora u kojem se vrši sorpcija utiče na vezivanje i otpuštanje lijeka. Vezivanje u čistoj vodi, u poređenju sa puferovanim medijem, doprinosi slabijoj interakciji jonoizmjenjivih vlakna i lijeka. Obzirom da je u slučaju oksidovanog celuloznog vlakna u formi zavoja vezivanje antibiotika vršeno preko slabih jonoizmjenjivih grupa i u vodenom rastvoru koji nije puferovan, dobijene su zadovoljavajuće količine sorbovanog cefaleksina monohidrata i brzina otpuštanja koja odgovara potencijalnoj namjeni modifikovanog pamučnog zavoja.

Rezultati mjerenja inhibitorne aktivnosti uzoraka OC I (2,84 % COOH) i OC II (7,06 % COOH) na rast navedenih mikroorganizama prikazani su u tabeli 4, i na slici 3.



Slika 3. Zona inhibicije OC II sa vezanim cefaleksin monohidratom u odnosu na (a) *E. coli*, (b) *S. aureus* i (c) *B. Cereus*
 Figure 3. Inhibition zone of OC II with bonded cephalixin monohydrate against (a) *E. coli*, (b) *S. aureus* i (c) *B. Cereus*

Zone inhibicije ispitivanih uzoraka za sve mikroorganizme najveće su za uzorak sa većim sadržajem karboksilnih grupa (OC II 7,06 % COOH grupa) koji je vezao i veću količinu antibiotika. Pri tome isti uzorak ispoljava najjače djelovanje prema *S. Aureus* (16) (tabela 4).

Tabela 4. Zona inhibicije za uzorke OC I i OC II sa vezanim cefaleksin monohidratom
 Table 4. The inhibition zone for the OC I i OC II samples with bonded cephalixin monohydrate

Mikroorganizmi Microorganisms	Početni broj, cfu/mL* Initial number cfu/mL*	Vrijeme očitanja h Time of scanning h	Širina zone inhibiranog rasta bakterija, mm Width of the zone of inhibited bacterial growth mm			
			OC I	OC I sa vezanim cefaleksinom OC I with bonded cephalexin	OC II	OC II sa vezanim cefaleksinom OC II with bonded cephalexin
<i>Escherichia coli</i>	$1,16 \cdot 10^8$	42	0	2,23	0	4,00
<i>Staphylococcus aureus</i>	$9,75 \cdot 10^7$	42	0	6,67	0	7,52
<i>Bacillus cereus</i>	$7,65 \cdot 10^5$	42	0	3,75	0	4,64

*cfu/mL=colony forming units/mL

U tabeli 5 dat je procenat izrasta test mikroorganizama zasijanih na sterilnim podlogama nakon skidanja uzoraka OC I i OC II sa vezanim cefaleksin monohidratom.

Procenat izrasta test mikroorganizama na agarnim pločama manji je u Petri šoljama u kojima su uzorci modifikovanog celuloznog vlakna sa antibiotikom stajali 48 sati (16). Kultura *B. cereus* pokazuje najveće smanjenje rasta nakon produženog držanja OC II sa vezanim antibiotikom, dok se najmanje promjene uočavaju za na vlažnoj sterilnoj podlozi za *E. coli*. Najmanji procenat izrasta zabilježen je za *S. aureus*, 5% i 2% za uzorke OC II sa vezanim cefaleksinom čuvane 24 i 48 h na sterilnoj podlozi, respektivno.

Tabela 5. Procenat izrasta test mikroorganizama na hranjivoj podlozi sa koje su skinuti uzorci OC I i OC II sa vezanim cefaleksin monohidratom

Table 5. The percentage of test microorganisms growth on nutrient agar after taking off samples OC I and OC II with bonded cephalexin monohydrate

Mikroorganizmi Microorganisms	Početni broj, cfu/mL Initial number cfu/mL	Vrijeme očitavanja, h Time of scanning h	% izrasta mikroorganizama Microorganisms growth %			
			vrijeme držanja uzorka na sterilnoj podlozi, h Time of keeping the sample on a sterile surface h			
			OC I sa vezanim antibiotikom OC I with bonded antibiotic		OC II sa vezanim antibiotikom OC II with bonded antibiotic	
			24 h	48 h	24 h	48 h
<i>Escherichia coli</i>	1,15·10 ⁸	42	60	55	50	40
<i>Staphylococcus aureus</i>	0,89·10 ⁸	42	15	10	5	2
<i>Bacillus cereus</i>	1,10·10 ⁶	42	90	70	60	10

U tabelama 6 i 7 prikazani su rezultati mjerenja zone inhibicije oko uzoraka OC I i OC II sa vezanim cefaleksin monohidratom, nakon prebacivanja sa sterilne hranjive podloge (poslije 24 i 48 sati), na podlogu zasijanu test mikroorganizmima.

Uočljivo je da su zone inhibicije nakon prebacivanja uzoraka sa sterilne na podlogu zasijanu bakterijskim kulturama (tabela 5), smanjene u odnosu na rezultate dobijene mjerenjem inhibitorne aktivnosti uzoraka zavoja direktno postavljenih na zasijanu podlogu (16) (tabela 4).

U odnosu na *E. coli* zona inhibicije se nakon 24 sata držanja uzorka na sterilnoj hranjivoj podlozi smanjila više od pola, a za *S. aureus* za trećinu. Nakon 48 sati držanja na sterilnoj hranjivoj podlozi, oko uzoraka OC I zona inhibicije skoro da više nema (tabela 6).

Uzorci OC II nakon 24 sata stajanja na sterilnoj hranjivoj podlozi još pokazuju zonu bez rasta test mikroorganizama, iako smanjenu (tabela 7). Nakon 48 sati držanja na hranjivoj podlozi inhibiciona zona još se može registrovati u odnosu na *S. aureus* i *B. cereus*. Oko svih uzoraka uočena je zona prorijeđenog rasta koja se može okarakterisati kao zona usporenog ili smanjenog rasta mikroorganizama. Može se pretpostaviti da je smanjenje količina vezanog cefaleksina u uzorcima OC I i OC II (14,88 i 18,08 mg/g vlakna) tokom desorpcije na vlažnoj sterilnoj hranjivoj podlozi, uslovalo smanjenje zona inhibicije oko uzoraka nakon njihovog prebacivanja na zasijanu podlogu. Očitavanje nakon 42 sata pokazalo je zato oslabljeno djelovanje oksidovanog celuloznog vlakna sa vezanim antibiotikom iskazano kroz smanjenje zone inhibicije. Iako oslabljeno, djelovanje modifikovanog celuloznog zavoja može se okarakterisati kao produženo antibakterijsko djelovanje jer je registrovano i nakon tri dana (48+42 sata) od početka testiranja antimikrobnog djelovanja.

Tabela 6. Zona inhibicije OC I sa vezanim cefaleksin monohidratom nakon prebacivanja sa sterilne hranjive podloge na podlogu zasijanu test mikroorganizmima

Table 6. Inhibition zone of OC I with bonded cephalixin monohydrate after displacing from sterile nutrient agar to agar seeded with test microorganisms

Mikroorganizmi Microorganisms	Početni broj, cfu/mL Initial number cfu/mL	Vrijeme očitanja, h Time of scanning h	Zona inhibicije i zona smanjenog rasta, mm Inhibition zone and Zone of reduced growth mm			
			vrijeme držanja OC I na sterilnoj podlozi Time of keeping OC II on sterile surface			
			24 h		48 h	
			a*	b*	a*	b*
<i>Escherichia coli</i>	$1,16 \cdot 10^8$	42	1,37	3,06	0,89	2,95
<i>Staphylococcus aureus</i>	$1,06 \cdot 10^8$	42	2	3,36	0	2,86
<i>Bacillus cereus</i>	$3,60 \cdot 10^5$	42	0	2,50	0	2,30

*a-zona inhibicije u mm; *b-zona smanjenog rasta u mm
a- Inhibition zone in mm; *b- Zone of reduced growth, in mm

Tabela 7. Zona inhibicije OC II sa vezanim cefaleksin monohidratom nakon prebacivanja sa sterilne hranjive podloge na podlogu zasijanu test mikroorganizmima

Table 7. Inhibition zone of OC II with bonded cephalixin monohydrate after displacing from sterile nutrient agar to agar seeded with test microorganisms

Mikroorganizmi Microorganisms	Početni broj, cfu/mL Initial number cfu/mL	Vrijeme očitanja h Time of scanning h	Zona inhibicije i zona smanjenog rasta, mm Inhibition zone and Zone of reduced growth mm			
			vrijeme držanja OC II na sterilnoj podlozi, Time of keeping OC II on sterile surface			
			24 h		48 h	
			a*	b*	a*	b*
<i>Escherichia coli</i>	$1,16 \cdot 10^8$	42	1,50	3,50	0	3,45
<i>Staphylococcus aureus</i>	$1,06 \cdot 10^8$	42	3,50	5,50	2,64	4,75
<i>Bacillus cereus</i>	$3,60 \cdot 10^5$	42	1,35	3,17	1,08	2,50

*a-zona inhibicije u mm; *b-zona smanjenog rasta u mm
a- Inhibition zone in mm; *b- Zone of reduced growth, in mm

ZAKLJUČAK

Selektivnom oksidacijom celuloznog vlakna u formi zavoja dobijeno je oksidovano celulozno vlakno (OC) sa 2,84; 4,54; 7,06 i 9,88 % karboksilnih grupa. Sorpcijom cefaleksin monohidrata na OC dobijeno je biološki aktivno celulozno vlakno sa sa antimikrobnim djelovanjem. Maksimalna količina vezanog antibiotika na OC nakon 30 minuta sorpcije u vodenom rastvoru antibiotika iznosila ju 18,08 mg/g. Uočeno je da se količina vezanog antibiotika na OC povećava sa porastom sadržaja karboksilnih grupa OC tokom prvih 15 minuta sorpcije, nakon čega nema značajnijeg povećanja količine sorbovanog antibiotika.

Antimikrobno djelovanje uzoraka OC sa vezanim antibioticima testirano je metodom difuzije na agarnoj ploči u odnosu na kulture *E. coli*, *S. aureus* i *B. cereus*. Najbolje antibakterijsko djelovanje OC vlakno sa vezanim cefaleksin monohidratom ispoljilo je prema *S. aureus*.

Testiranje trajnosti veze OC sa vezanim antibiotikom istom metodom pokazalo je da ispitivani uzorci imaju produženo antibakterijsko djelovanje i nakon 48 sati provedenih na hranjivoj podlozi, u uslovima koji približno oponašaju uslove vlažnog okruženja rane na ljudskoj koži.

Literatura

1. Buchenska, J., S. Slomkowski, J. Tazbir, E. Sobolewska: Poly(ethylene terephthalate) yarn with antibacterial properties. *Journal of Biomaterials Science. Polymer edition*, 12 (2001) 55-62.
2. Vuorio, M., J. A. Manzanares, L. Murto, J. Hirvonen, T. Kankkunen, K. Kontturi: Ion-exchange fibers and drugs: a transient study. *Journal of Controlled release*, 91 (2003) 439-448.
3. Buchenska, J., S. Slomkowski, J. Tazbir, E. Sobolewska: Antibacterial poly(ethylene terephthalate) yarn containing cephalosporin type antibiotic. *FIBERS & TEXTILES in Eastern Europe*, 11(1) (40) (2003) 41-47.
4. Medović, A., P. Škundrić, M. Kostić, I. Pajkić-Lijaković: The mathematical model of insulin desorption from the bioactive, fibrous artificial store. *Journal of Biomedical Materials Research*, 79 (2006) 635-642.
5. Zhu, L., V. Kumar, G. S. Banker: Examination of Aqueous Oxidized Cellulose Dispersions as a Potential Drug Carrier. I. Preparation and Characterization of Oxidized Cellulose-Phenylpropanolamine Complex. *AAPS PharmSciTech*, 5 (4) (2004) Article 69 (<http://www.aapspharmstech.org>)
6. Saito, T., A. Isogai: Ion-exchange behavior of carboxylate groups in fibrous cellulose by the TEMPO-mediated system. *Carbohydrate Polymers* 61 (2005) 183-190.
7. Ramachandran, T., K. Rajendrakumar, R. Rajendran: Antimicrobial textiles - an Overview. *IE(I) Journal-TX*, 84 (2004) 42-47K.
8. Tuzlakogu, K., C. M. Alves, J. F. Mano, R. L. Reis: Production and characterization of chitozan fibres and 3-D fiber mesh scaffold for tissue engineering applications. *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 811-819.
9. Jia, J., Y. Duan, S. Wang, S. Zhang, Z. Wang: Preparation and characterization of antibacterial silver-containing nanofibers for wound dressing applications. *Journal of US-China Medical Science*, 4 (2007) 52-54.
10. Struszczyk, H., J. Lebioda, K. Twarowska-Schmidt, A. Niekraszewicz: New bioactive synthetic fibres developed in the Institute of Chemical Fibres. *FIBERS & TEXTILES in Eastern Europe*, 11 (2003) 96-99.
11. Jantas, R., K. Gorna: Antibacterial finishing of cotton fabrics. *FIBERS & TEXTILES in Eastern Europe*, 14 (2006) 88-91.
12. Kumar, V., T. Yang: HNO₃/H₃PO₄-NaNO₂ mediated oxidation of cellulose- preparation and characterization of bioabsorbable oxidized celluloses in high yields and with different levels of oxidation. *Carbohydrate Polymer*, 48 (2002) 403-41.
13. USP (United States Pharmacopeia 23/National Formulary 18) Oxidized cellulose (1995) 318.
14. Whistler, R.L.: *Methods in Carbohydrate Chemistry*, Vol. III, Cellulose, Academic Press, New York and London (1963) p. 49-51
15. Japanese Industrial Standard Community: Testing method for antibacterial of textiles JIS L 1902:1990, Tokyo (1990)
16. Rodić Grabovac, B.: Prilog proučavanju hemijskog modifikovanja vlakana u cilju dobijanja medicinskog tekstila sa terapijskim djelovanjem. Disertacija, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banjaluka, 2009.
17. Kankkunen, T.: Controlled transdermal drug delivery by iontophoresis and ion-exchange fiber. Thesis, Department of Pharmacy, University of Helsinki, 2002.
18. Zimnitsky, D. S., T. L. Yurkshtovich, P. M. Bychovsky: Adsorption of Zwitterionic Drugs on Oxidised Cellulose from Aqueous and Water/Alcohol Solutions. *J. Phys. Chem.*, 108 (2004) 17812-1781.
19. Kakkunen, T., I. Huupponen, K. Lahtinen, M. Sundell, K. Ekman, K. Kontturi, J. Hirvonen: Improved stability and release control of levodopa and metarminol using ion-exchange fibres and transdermal iontophoresis. *Eur. J. Pharm. Sci.*, 16 (2002) 273-280.

ANTIMICROBIAL ACTIVITY OF MODIFIED CELLULOSIC FIBER WITH BONDED CEPHALEXIN MONOHYDRATE

Branka Rodić-Grabovac¹, Radana Đudić¹, Ljiljana Topalić-Trivunović¹, Milica Balaban²

University of Banjaluka, Faculty of Technology Banjaluka¹, B&H

University of Banjaluka, Faculty of Science Banjaluka², B&H

The preparation of biologically active material is one of the most interesting trends in the chemical modification of cellulose. Antimicrobial activity of modified cellulosic fiber with bonded cephalexin monohydrate was examined in this paper. Chemical modification of cellulosic fiber was performed by means of oxidation in the mixture of HNO₃/H₃PO₄/NaNO₂ in order to obtain carboxyl group in a C-6 position of glucose unit of cellulose. The bonding of cephalexin monohydrate on oxidized cellulose with 2,84; 4,54 and 7,06 carboxylic group content was carried out by sorption in a water solution of chemotherapeutic during a period of 30 minutes. Desorption of bonded antibiotic was done in physiological solution. Kinetics of chemotherapeutics sorption and desorption was examined by spectrophotometry in UV range. Maximal amount of bonded antibiotic was 18,08 mg/g of fiber on oxidized cellulose sample with 7,06% of carboxylic groups. It was found that the amount of bonded cephalexin monohydrate increased with carboxylic group content during the first 15 minutes of sorption, and after that time there was no change in content of bonded antibiotic. Antimicrobial activity of biologically active fiber obtained in this way in the form of bandage, as well as stability of the established bond between modified fiber and antibiotics, was tested by means of agar diffusion method in relation to microorganisms *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* and *Bacillus cereus*. The testing of activity duration of modified cellulosic fiber showed that the bandage samples with bonded antibiotic had prolonged the antimicrobial activity after 48 hours on nutrient agar medium in conditions that resemble wound moisture on human skin.

Key words: biologically active fiber, oxidized cellulose, chemotherapeutic binding

Rad primljen: 19.09.2011.

Rad prihvaćen: 02.11.2011

ADSORPCIJA VODENE PARE NA ZSM-5 ZEOLITU

R. Petrović¹, N. Čegar¹, J. Penavin-Škundrić¹, D. Lazić²
Univerzitet u Banjaluci, ¹Tehnološki fakultet, Banja Luka, BiH
Univerzitet u Ist. Sarajevu, ²Tehnološki fakultet, Zvornik, BiH

ISSN 2232-755X

UDC 541.123.11+549.67:[66

Naučni rad

U radu su prikazani rezultati adsorpcije vodene pare na 296 K na izvornoj formi ZSM-5 zeolita (NaZSM-5) i njegovoj H-formi (HZSM-5). Dobljene adsorpcione izoterme vode na NaZSM-5 i HZSM-5 zeolitima su u području niskih relativnih pritiska (do $p/p_0 \approx 0,05$) i reverzibilne su u posmatranom području relativnog pritiska. Kako su molekule vode izrazito polarne to se može reći da je prisustvo protona u strukturi ZSM-5 zeolita dovelo do povećanja hidrofилnog karaktera i unutrašnje i vanjske površine ovog zeolita te je i količina adsorbovane vode na HZSM-5 zeolitu veća nego na NaZSM-5 zeolitu.

Ključne riječi: adsorpcija, voda, ZSM-5 zeolit.

UVOD

Karakterizacija (mikro) poroznih materijala podrazumijeva primjenu različitih komplemetarnih metoda kao što su: difrakcija x-zraka, IR-spektroskopija, elektronska mikroskopija, inverzna gasna hromatografija, fizikosorpcija, hemisorpcija,..... I pored savremenih instrumentalnih metoda koje nam stoje na raspolaganju za karakterizaciju (mikro) poroznih materijala, metode fizičke adsorpcije gasova i para (čije molekule imaju različite veličine, oblik i polarnost) predstavljaju klasične, i može se reći nezaobilazne metode.

Molekule vode su relativno male (kinetički prečnik molekule vode je 0,265 nm), ali su isto tako u velikoj mjeri polarne, dipoli su na periferiji molekule, reaktivne su i imaju "sklonost" ka stvaranju jakih vodonikovih veza. Sa stanovišta ovih izvanrednih osobina ne iznenađuje uloga vode kao jedinstvene molekularne probe. Adsorpcija vodene pare na (mikro) poroznim materijalima koristi se za karakterizaciju površine i stabilnosti adsorbenasa i za procjenu hidrofobno-hidrofилnih osobina površine ovih materijala. Kod adsorpcije vode potrebno je uvijek biti na oprezu, jer "sorpcija" vode može promijeniti hemijsku strukturu površine (npr. hidroksilacija ili dehidroksilacija površine). Primjer situacije gdje je adsorpcija vode bitna, je pored procesa isušivanja, i proces uklanjanja isparljivih organskih komponenti (VOCs) koje su u većini slučajeva toksične i kancerogene supstance (1-3). Osim toga vodena para je prisutna i u atmosferi odakle se za potrebe nekih procesa uklanja, ili jednostavno služi za kontrolu analize VOCs. Iako je voda uključena u niz važnih praktičnih procesa, mehanizam adsorpcije vode još nije potpuno razjašnjen i predmet je mnogih diskusija (4-6).

Zeoliti su familija mikroporoznih materijala koja ima izuzetnu važnost za adsorpciju i katalizu. To su kristalni aluminosilikati čiju strukturu čine SiO_4 i AlO_4 tetraedri međusobno povezani zajedničkim atomima kiseonika. Kako je valencija aluminijuma za jedinicu manja od valencije silicijuma elektroneutralnost rezultujuće mreže postiže se vezivanjem katjona različite valencije (najčešće su to katjoni Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ i K^+).

Katjoni su smješteni unutar zeolitne rešetke i nemaju strogo definisane položaje, relativno su pokretni i mogu se zamjenjivati drugim katjonima i/ili molekulama ili potpuno ukloniti.

Kompenzacioni katjoni imaju krucijalnu ulogu u adsorpcionim i termičkim osobinama zeolita. Aktivni centri kod zeolita imaju pretežno kiseli karakter i nalaze se uglavnom u unutrašnjoj strukturi zeolita. Kiselost površine zeolita izražava se kao Brønstedova i Lewisova kiselost. Brønstedovi kiseli centri nastupaju kao donori protona a Lewisovi kao akceptori elektronskog para. Priroda i lokacija kiselih aktivnih centara zavisi od strukture zeolita i tipa prisutnog katjona.

Zeoliti su prirodno hidrofилni materijali i imaju veliki afinitet prema vodi, ali stepen hidrofилnosti je za datu strukturu povezan u izvjesnoj mjeri sa hemijskim sastavom zeolitne rešetke (7-9). Poznato je da hidrofobno-hidrofилne osobine zeolita zavise od Si/Al odnosa, i ukoliko je Si/Al odnos veći utoliko je površina zeolita hidrofobnija i obrnuto.

Zadnjih decenija za ZSM-5 zeolit vlada veliko interesovanje zbog njegovih optimalnih osobina kao čvrstog katalizatora u različitim industrijskim procesima. ZSM-5 zeolit ima elipsoidalne tubularne pore sa aperturom od 0,53x0,56 nm ("ravni kanali") i 0,51x0,55 nm ("cik-cak" kanali).

¹ Korespondentni autor: Rada Petrović, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, V.S.Stepanovića 73, Banjaluka, BiH, e-mail: vaqarada@yahoo.com

Zadatak ovog rada bio je da se analizom adsorpcionih ravnoteža dobijenih adsorpcijom vodene pare na $T=296$ K ispitaju hidrofobno-hidrofilne osobine izvorne forme ZSM-5 zeolita (NaZSM-5) i njegove H-forme (HZSM-5 zeolit).

EKSPERIMENTALNI DEO

U radu je korišten ZSM-5 zeolit proizvod fabrike "Alkaloid" Skoplje. Određivanje hemijskog sastava zeolita urađeno je u Istraživačkom laboratoriju fabrike "Birač" Zvornik a dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Hemijski sastav ZSM-5 zeolita
Table 1. Chemical composition of ZSM-5 zeolite

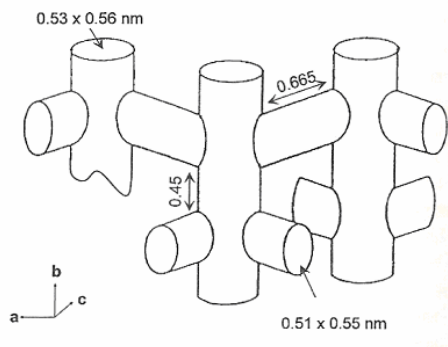
Zeolit Zeolite	Komponenta, mas % Component, mass %			
	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	H ₂ O
ZSM-5	2,98	0,51	97,10	9,47

Napomena: procenti oksida računati su na 100 g suvog zeolita.

Note: The percentages of oxides were calculated per 100 g dry zeolite.

H-forma ZSM-5 (HZSM-5) zeolita dobijena je uvođenjem protona u strukturu ZSM-5 (NaZSM-5) zeolita metodom jonske izmjene. Jonska izmjena je izvršena iz vodenog rastvora NH₄Cl koncentracije 1,00 mol/dm³ pri sobnoj temperaturi u toku 24 časa nakon čega je zeolit odfiltriran i žaren 4 časa na temperaturi 673 K. Nakon ovog vremena može se smatrati da je sav amonijak uklonjen i da je nagrađena H-forma.

Kristal ZSM-5 zeolita posjeduje dva tipa kanala, ulaz u oba kanala određuju desetočlani prstenovi kiseonikovih atoma. Jedan tip kanala prostire se duž *b* ose, sa približno eliptičnim oblikom dimenzija 0,53 x 0,56 nm. Drugi tip kanala je sinusoidalalan ("cik-cak" kanali), prostire se duž *a* ose, i približno je kružnog oblika dimenzija 0,51 x 0,55 nm (sl.1.). Ova dva tipa kanala su normalan jedan u odnosu na drugi dajući presjek dijametra 0,89 nm.

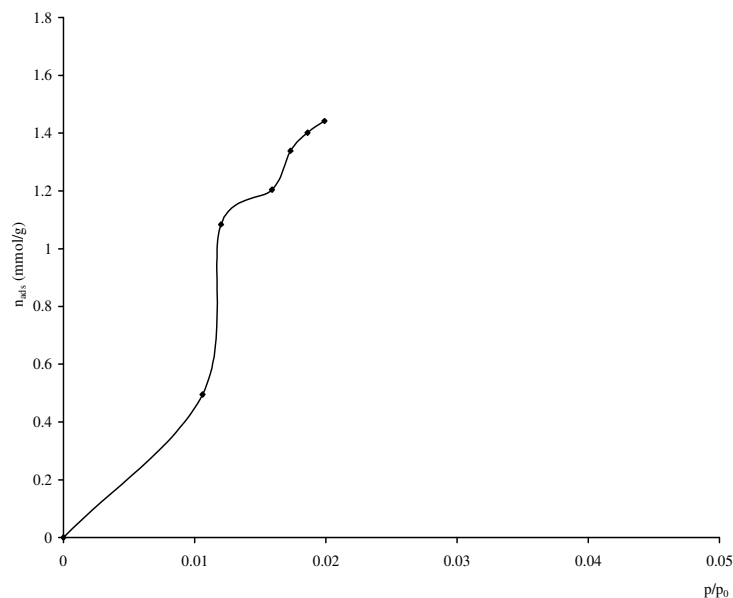


Slika 1. Struktura kanala kod ZSM-5 zeolita (10)
Figure 1. Channels structure of ZSM-5 zeolite (10)

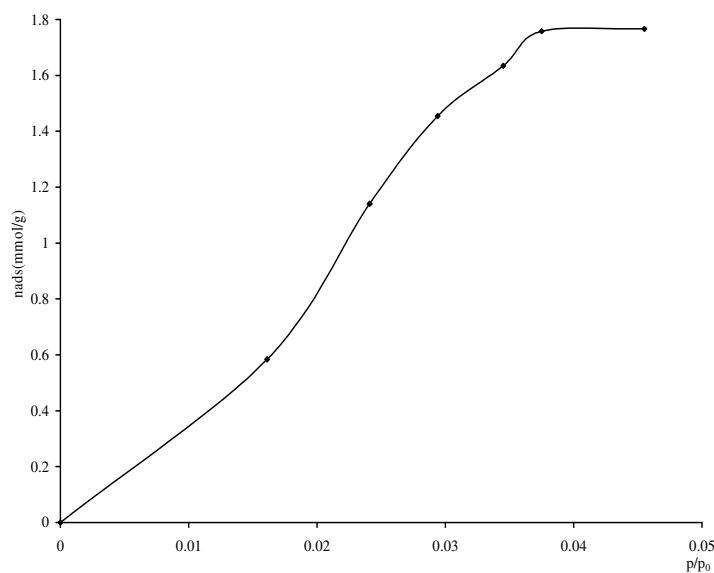
Eksperimenti adsorpcije izvedeni su na BET-aparaturi a koja inače služi za određivanje specifične površine poroznih materijala. Opis aparature i postupak rada na aparaturi dat je ranije (11-13). Prije svakog eksperimenta uzorak zeolita ($\pm 0,1000$ g) je aktiviran grijanjem 2 časa na temperaturi od 673 K uz visoki vakuum. Kao adsorptiv korištena je dejonizovana voda.

REZULTATI I DISKUSIJA

Adsorpcione izoterme vode na NaZSM-5 i HZSM-5 zeolitima na $T=296$ K prikazane su na sl.2. i sl.3. respektivno i reverzibilne su u posmatranom području relativnog pritiska. Aparatura na kojoj su izvođeni eksperimenti adsorpcije raspolaže sa ograničenom zapreminom a i količina dozirane vode zbog relativno malog napona pare vode je bila mala, te su dobijene adsorpcione izoterme vode u području niskih relativnih pritisaka.

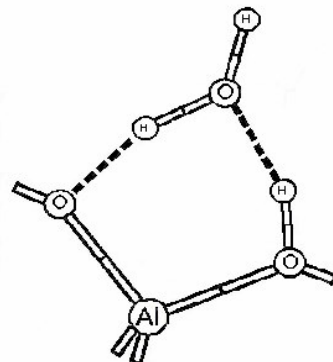


Slika 2. Adsorpciona izoterma vode na $T=296$ K na 0,0939 g NaZSM-5 zeolita
 Figure 2. Adsorption isotherm of water at $T=296$ K on 0,0939 g NaZSM-5 zeolite



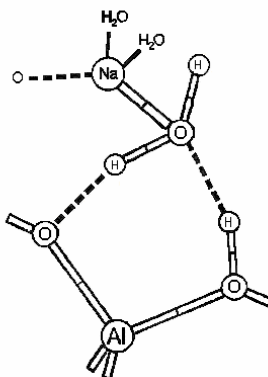
Slika 3. Adsorpciona izoterma vode na $T=296$ K na 0,0966 g HZSM-5 zeolita
 Figure 3. Adsorption isotherm of water at $T=296$ K on 0,0966 g HZSM-5 zeolite

Poznato je da su molekule vode relativno male (kinetički prečnik molekule vode je 0,265 nm), da su u velikoj mjeri polarne, dipoli su im na periferiji molekule, reaktivne su i imaju "sklonost" ka stvaranju jakih vodonikovih veza. Molekule vode vežu se za površinu zeolita vodonikovim vezama koje se uspostavljaju između atoma zeolitne rešetke i molekula vode i prema nekim studijama koje su proučavale adsorpciju vode na zeolitima moguća su dva mehanizma (14). Prvi, u kojem je molekula vode putem vodonikove veze snažno adsorbovana na Brønstedovo kiselo mjesto u zeolitu. Literaturni podaci ukazuju da je na temperaturama bliskim sobnim, u neutralnom kompleksu molekula vode snažno fizički adsorbovana na Brønstedovo kiselo mjesto u zeolitu preko dvije različite vodonikove veze; jake, realizovane između kiselog mjesta zeolita i kiseonikovog atoma vode; i slabe, koja se uspostavlja između vodonikova atoma adsorbovane molekule vode i kiseonika zeolitne rešetke (12), slika 4.



Slika 4. Šematski prikaz interakcije molekule vode sa kiselim centrom zeolitne površine
Figure 4. Schematic representation of the interaction of water molecule with acid site of zeolite surface

Drugi mehanizam adsorpcije molekula vode je istovremeno adsorbovanje jon-dipol interakcijom sa katijonom Na^+ (ili drugim prisutnim kompenzacionim katijonom) i vodonikovom vezom realizovanom između kiseonika zeolitne mreže O_2^- i vodonikovog atoma molekule vode. Interakcijom molekula vode i katijona Na^+ ne dolazi do disocijacije vode nego navedenim mehanizmom nastaju slabo kiseli centri, čija jačina zavisi direktno od elektrostatskog potencijala kompenzirajućeg katjona (15), slika 5.



Slika 5. Šematski prikaz interakcije molekule vode sa kiselim centrom zeolitne površine i sa Na^+ katijonom
Figure 5. Schematic representation of the interaction of water molecule with acid site of zeolite surface and with Na^+ cation

Količina adsorbovane vode na HZSM-5 zeolitu veća je nego na NaZSM-5 zeolitu. S obzirom na naprijed iznesenu diskusiju može se reći da je prisustvo protona u strukturi ZSM-5 zeolita dovelo do povećanja i broja i jakosti kiselih centara adsorpcije na kojima se (mogu) adsorbuju molekule vode, te je i količina adsorbovane vode veća na HZSM-5 zeolitu nego na NaZSM-5 zeolitu. Takođe, može se reći da je prisustvo protona u strukturi ZSM-5 zeolita dovelo do "povećanja" hidrofilnog karaktera i unutrašnje i vanjske površine ovog zeolita tj. povećao se broj "hidrofilnih centara" na kojima se (mogu) adsorbuju molekule vode.

ZAKLJUČAK

Uvođenje protona u strukturu ZSM-5 zeolita dovelo je do dva efekta. Prvi efekat je da prisustvo protona u strukturi ZSM-5 zeolita dovodi do povećanja broja i jakosti kiselih centara adsorpcije; i drugi efekat, prisustvo protona u strukturi ZSM-5 zeolita dovodi do "povećanja" hidrofilnog karaktera i unutrašnje i vanjske površine ovog zeolita tj. povećava se broj "hidrofilnih centara" na kojima se (mogu) adsorbuju molekule vode. Oba efekta vode u istom pravcu a to je da je količina adsorbovane vode na HZSM-5 zeolitu veća nego na NaZSM-5 zeolitu.

Literatura

1. Stenzel, M.H.,; Remove Organics by Activated Carbon Adsorption. Chem. Eng. Progress, April (1993) 36-43.
2. Pires, J., A. Carvalho, M.B. Carvalho: Adsorption of Volatile Organic Compounds in Y Zeolites and Pillared Clays. Microp. Mesop. Mat.,43 (2001) 277-287.

3. Hamal, A.A., R.B. Gupta, M.M. El-Halwagi: Toxicity of Organics Compounds: A Group Contribution for TLV-TWA Estimation. *Adv. Environm. Res.*, 1 (1997) 243-252.
4. Gregg, S.J., and K.S.W. Sing: Adsorption Surface Area and Porosity, 2nd ed., Academic Press, London (1982) p. 269.
5. Stoeckli, F., D. Huguenin: Water Adsorption in Active Carbon Characterised by Adsorption and Immersion Techniques. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88 (1992) 737-740.
6. Do, D.D., H.D. Do: A Model for Water Adsorption in Activated Carbon. *Carbon*, 38 (2000) 767-773.
7. Flanigen, E.M., J.M. Bennet, R.W. Grose, J.P. Cohen, R.L. Patton, R.M. Kircher, J.V. Smith, *Nature* 271 (1978) 512-516.
8. Chen, N.Y.J.: Hydrophobic Properties of Zeolites. *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 60-64.
9. Li, H.X., M.J. Annen, C.Y. Chen, J.P. Arhancet, M.E. Davis: Dealumination of Hexagonal Polytype of Faujasite by Treatments with Silicon Tetrachloride Vapour. *J. Mater. Chem.*, 1 (1991) 79.
10. Thamm, H., *Zeolites* 7 (1987) 431.
11. Petrović, R.: Dehidracija etera na mordenitnim katalizatorima. Magistrski rad, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banjaluka, 2001.
12. Petrović, R., N. Čegar, J. Penavin, B. Škundrić, S. Krnetić: Adsorpcione karakteristike mordenita, VII Simpozijum "Savremene tehnologije i privredni razvoj", zbornik radova 16, Leskovac, 2007, str.21-21.
13. Petrović, R., N. Čegar, J. Penavin-Škundrić, D. Lazić, B. Škundrić: Adsorpcija etanola iz gasne faze na mordenitu (M). Naučni skup "Savremeni materijali", Akademija nauka i umjetnosti Republike Srpske, naučni skupovi, knjiga XIX, Banja Luka, 2008, str. 41-47.
14. Demuth, Th., L.Benco, J. Hafner, H. Toulhoat: *International Journal of Quantum Chemistry*, 84 (1) (2001) 110-116.
15. Čegar, N., J. Penavin-Škundrić, B. Škundrić, R. Petrović: Katalitička konverzija etanola na H-Y zeolitu. *Hemijska industrija*, 59 (9-10) (2005) 267-269.

ADSORPTION OF WATER VAPOUR ON ZSM-5 ZEOLITE

R. Petrović¹, N. Cegar¹, J. Penavin-Skundrić¹, D. Lazić²
University of Banjaluka, ¹Faculty of Technology, Banja Luka, B&H
University of Ist. Sarajevo, ²Faculty of Technology, Zvornik, B&H

Methods of physical adsorption of gases and vapours (whose molecules have a different size, shape and polarity) represent classical methods for the characterization of (micro) porous materials. Out of all polar molecule probes that are used for the characterization of (micro) porous materials, the one that is recognized as distinct is the adsorption of water. The adsorption of water vapour on (micro) porous materials is used for the characterization of surface and adsorbent stability and for the estimation of hydrophobic-hydrophilic characteristics of the surface of these materials.

The study presents results of the adsorption of water vapour at 296 K on the original form of ZSM-5 zeolite (NaZSM-5) and its H-form (HZSM-5). H-form ZSM-5 (HZSM-5) of zeolite has been obtained by introducing protons into the structure of ZSM-5 (NaZSM-5) zeolite by the method of ion exchange.

Experiments of the adsorption of water vapour on the mentioned zeolites have been conducted on the BET-apparatus, which is otherwise used for determining the specific surface of (micro) porous materials.

The obtained adsorption isotherms of water on NaZSM-5 and HZSM-5 zeolite are in the area of low relative pressures (up to $p/p_0 \approx 0.05$) and are reversible in the observed area of relative pressure. It has been established that the quantity of adsorbed water is bigger on HZSM- zeolite than on NaZSM-5 zeolite. As the molecules of water are distinctly polar, dipoles are on the periphery of molecules and have a "tendency" to create strong hydrogen bonds, so we can say that the presence of protons in the zeolite grating of ZSM-5 zeolite increases the hydrophilic character and inner and outer surfaces of this zeolite, i.e. there is an increase of "hydrophilic centres" at which the water molecules (may) get adsorbed, and the quantity of adsorbed water is bigger on HZSM-5 zeolite than on NaZSM-5 zeolite. In addition, the presence of protons in the structure of ZSM-5 zeolite has also caused the increase of both the number and strength of acid centres of adsorption on which the water molecules (may) get adsorbed, so the quantity of adsorbed water is bigger on HZSM-5 zeolite than on NaZSM-5 zeolite.

Key words: adsorption, water, ZSM-5 zeolite.

Rad primljen: 14. 09. 2011.

Rad prihvaćen: 11. 11. 2011.

UTICAJ Co^{2+} JONA NA KATALITIČKE OSOBINE Y-ZEOLITA

N. Čegar, R. Petrović*, J. Penavin, B. Škundrić
Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banjaluka, BiH

ISSN 2232-755X

UDC 662.754.2

Naučni rad

U radu je ispitan uticaj prisustva katjona Co^{2+} u zeolitu NaY na njegove katalitičke osobine. U tu svrhu smo pratili kinetiku katalitičke konverzije etanola i dietiletera u gasnoj fazi. Visok elektrostatski potencijal uvedenih katjona Co^{2+} u zeolitnu rešetku u odnosu na katjone Na^+ povećava polarizirajući efekat katjona Co^{2+} na protone strukturnih hidroksilnih grupa vezanih za silicijumove i aluminijumove atome zeolitne rešetke. Pri tome nastaju Brönstedovi kiseli centri, te time i veća mogućnost za razlaganje etanola i dietiletera.

Ključne riječi: Y zeolit, CoY zeolit, dehidracija, etanol, dietileter.

UVOD

Katalitička konverzija alkohola i etera odvija se na kiselim katalizatorima i pri tome kao produkt, osim vode najčešće nastaju odgovarajući alkeni.

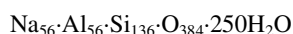
Ulogu kiselog katalizatora mogu preuzeti i zeoliti, koji se koriste u procesu krekinga ugljovodonika, alkilacije, hidrogenizacije, izomerizacije, dehidracije (1-6) i dr. Glavni kiseli centri na površini zeolita su strukturne hidroksilne grupe, koje djeluju kao donori protona, odnosno kao kiseli centri. Priroda i lokacija hidroksilnih grupa zavisi u mnogome od tipa prisutnog katjona u zeolitnoj rešetki. Kiseli centar može da prenese proton sa površine katalizatora na adsorbovanu molekulu reaktanta (Brönstedov kiseli centar) ili elektronski par adsorbovane molekule može da uđe u vezu sa elektroneficitarnim mjestom čvrste površine (Lewisov kiseli centar). Priroda i lokacija kiselih aktivnih centara zavisi od strukture zeolita i tipa prisutnog katjona (7-9).

Zeoliti su alumosilikati takve mrežne strukture da sadrže šupljine i kanale zaposjednute jonima kao i molekulima vode, koji imaju znatnu slobodu kretanja što omogućuje jonsku izmjenu. Negativno naelektrisanje alumosilikatne mreže je kompenzovano monovalentnim, divalentnim ili trovalentnim katjonima koji najčešće zauzimaju dobro definisane kristalografske položaje. Svojevremeno jonskih izmjenjivača zeolita vezano je za prisustvo negativnog naelektrisanja zeolitne rešetke i pozitivnog naelektrisanja kompenzujućih katjona. Karakter i lokacija katjona u zeolitnoj rešetki utiču na jačinu i koncentraciju Brönstedovih i Lewisovih kiselih centara (10,11). Mogućnost da neki joni budu izomorfno zamjenjeni drugima dopušta različite modifikacije zeolita, odnosno Na-forma zeolita prevodi se zavisno od namjene u druge katjonske forme, pri čemu je sačuvana kristalna struktura ali su dobijena nova svojstva koja omogućavaju primjenu zeolita kao katalizatora u mnogim reakcijama. Na katalitičku aktivnost zeolita bitno utiče i priroda uvedenog katjona, jer uvođenje katjona manjeg jonskog radijusa i većeg elektrostatskog potencijala u kristalnu rešetku ima za posledicu promjenu unutrašnjeg elektrostatskog polja zbog prisustva jona većeg elektrostatskog potencijala (12) u odnosu na Na^+ koji je kompenzirajući katjon u ishodnom zeolitu.

U ovom radu je ispitan uticaj prisustva katjona Co^{2+} u sintetskom zeolitu NaY na njegova katalitička svojstva. Djelimičnom jonskom zamjenom Na^+ u zeolitu NaY katjonima Co^{2+} dobijen je katalizator CoNaY koji ima znatno veći broj kiselih aktivnih centara.

EKSPERIMENTALNI DIO

Kao osnovni katalizator korišten je sintetski zeolit Y tipa sa odnosom Si/Al = 2,37 koji se može predstaviti bruto formulom u hidratisanom stanju:



Jonska zamjena je izvršena iz vodenog rastvora $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ pri pH = 5,5 na sobnoj temperaturi u toku 24 sata. Stepennost zamjene Na^+ katjonima Co^{2+} određen je atomskom apsorpcionom spektrofotometrijom. Specifična površina zeolita određena je BET-metodom, adsorpcijom azota na temperaturi tečnog azota.

Karakteristike katalizatora su date u tabeli 1.

* Korespondentni autor: Rada Petrović: Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, V.S.Stepanovića 73, Banjaluka, BiH, e-mail: vagarada@yahoo.com

Tabela 1. Karakteristike Y katalizatora
Table 1. The characteristics of Y catalysts

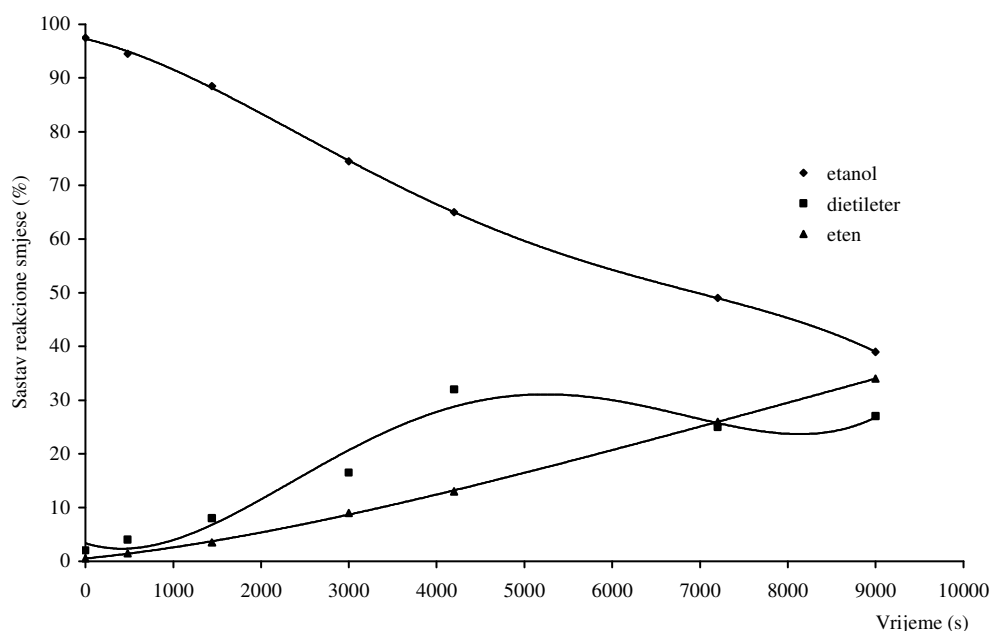
Katalizator The catalyst	Stepen zamjene Na^+ jona (%) The degree of substitution of Na^+ ion (%)	Specifična površina (m^2/g) Specific surface area (m^2/g)	Sastav anhidrirane jedinичne ćelije The composition of anhydrous unit cell
NaY	-	830,20	$\text{Co}_{14,45}\text{Na}_{271}\text{Y}$
CoNaY	52,4	638,00	

Ekperimenti kinetike dehidracije etanola u gasnoj fazi izvedeni su u statičkom sistemu, tako da su reaktant, katalizator i reakcijski produkti u stalnom međusobnom kontaktu tokom praćenja reakcije. Analiza sastava reakcione smjese u različitim vremenskim intervalima vršena je gasnom hromatografijom.

Katalizator je prije svakog eksperimenta aktiviran na 673 K u visokom vakuumu u trajanju od četiri časa.

REZULTATI I DISKUSIJA

Katalitička dehidracija etanola je prvo ispitana na ishodnom sintetskom zeolitu NaY. Reakcija dehidracije etanola počinje da se odvija na 550 K i praćena je u intervalu temperatura od 550-630 K. Na slici 1. je data zavisnost sastava reakcione smjese od vremena na temperaturi 585 K. Produkti dehidracije etanola su osim vode dietileter i eten.



Slika 1. Dehidracija etanola na NaY zeolitu na 585 K
Figure 1. Ethanol dehydration on NaY zeolite at 585 K

U području nižih temperatura brzina nastajanja dietiletera i etena je približno ista sve do reakcione temperature od 600 K. Iznad ove temperature distribucija produkata se naglo pomjera u pravcu nastajanja etena tako da poslije 60 minuta, na temperaturi 630 K, dolazi do potpune konverzije u eten (tabela 2).

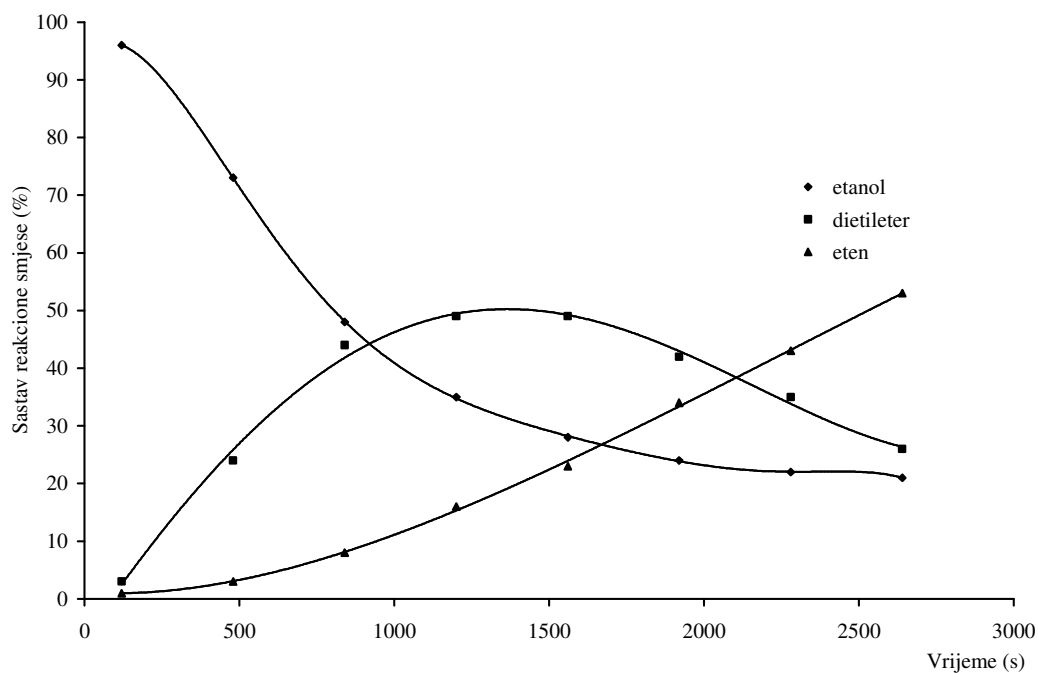
Tabela 2. Dehidracija etanola na NaY zeolitu. Sastav reakcione smjese nakon 60 minuta odvijanja reakcije
Table 2. Ethanol dehydration on NaY zeolite. Composition of the reaction mixture 60 minutes after the beginning of the reaction

Temperatura (K) Temperature (K)	570	585	590	610	630
% etanola % Ethanol	90,60	79,80	74,10	46,67	25,80
% dietiletera % Diethyl ether	6,30	13,05	15,50	14,10	1,20
% etena % Ethene	3,10	7,15	11,40	39,21	73,00

Uvođenjem dvovalentnog kobalta u NaY zeolit povećala se aktivnost katalizatora i reakcija se odvija kod znatno nižih temperatura (za 100 K), tako da dehidracija etanola počinje kod 450 K.

Dehidracija etanola na CoNaY zeolitu praćena je u temperaturnom intervalu od 460 do 490 K.

Dijagram zavisnosti koncentracije pojedinih sudionika u reakciji od vremena na temperaturi 510 K dat je na slici 2.



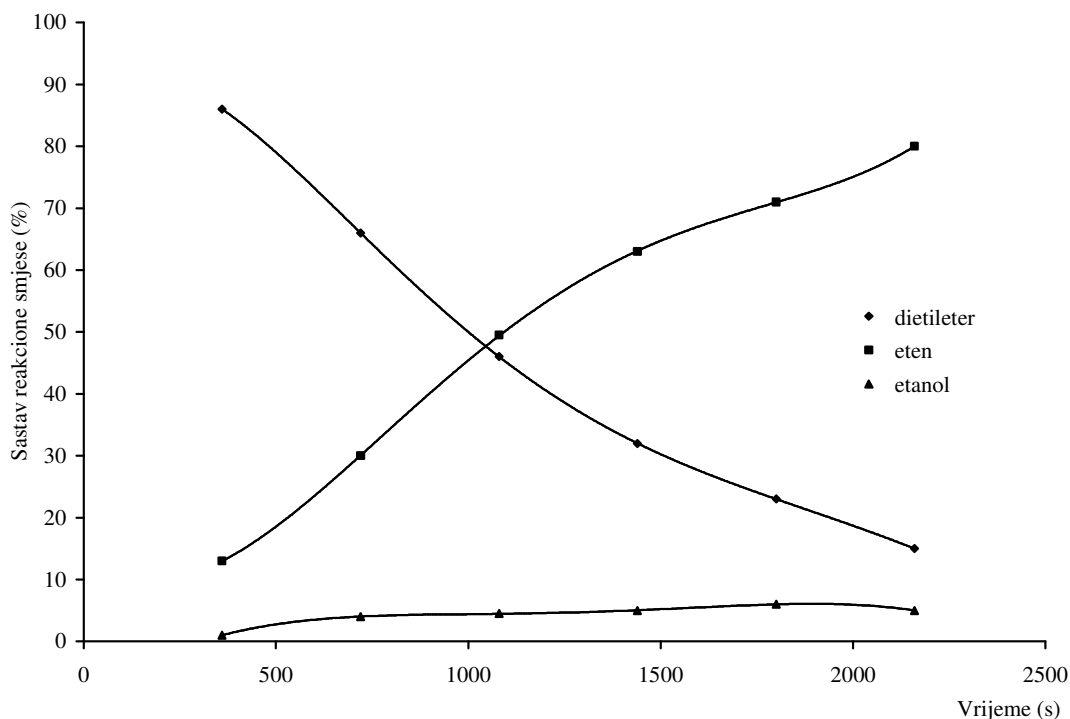
Slika 2. Dehidracija etanola na CoNaY zeolitu na 510 K
Figure 2. Ethanol dehydration on CoNaY zeolite at 510 K

Iz dijagrama se vidi da je reakcija slična konsektivnoj reakciji i da od produkata nastaju, u ovom temperaturnom intervalu voda, eten i dietileter.

Vidi se da eten nastaje osim intramolekularnom dehidracijom etanola i dehidracijom dietiletera. Ovaj fenomen je izraženiji na višim temperaturama tako da nakon određenog vremena kao produkt reakcije imamo samo eten.

Budući da su u statičkom sistemu, reakcioni produkti u kontaktu sa aktivnom površinom katalizatora mogu uticati na tok i brzinu reakcije.

Na slici 3 je data dehidracija dietiletera, na temperaturi 515 K gdje se vidi da osim etena nastaje i etanol, a reakcija se ubrzava sa vremenom, što je jedan od razloga usporavanja reakcije dehidracije etanola.



Slika 3. Dehidracija dietiletera na CoNaY zeolitu na 515 K
Figure 3. Diethyl ether dehydration on CoNaY zeolite at 515 K

U tabeli 3 je dat pregled kinetičkih parametara reakcije dehidracije etanola. Eksperimentalno određena energija aktivacije iz Arenijusovog pravca je u skladu sa katalitičkom aktivnošću katalizatora.

Tabela 3. Pregled kinetičkih parametara za reakciju dehidracije etanola na Y zeolitima kao katalizatorima
Table 3. The survey of kinetic parameters in the reaction of ethanol dehydration on Y zeolite as catalysts

Katalizator The catalyst	Temperatura (K) Temperature (K)	$k/10^4$ (s^{-1})	E_a (kJ/mol)	$k/10^4$ kod 500 K (s^{-1})
NaY	585	0,65	134,91	0,005
	590	0,99		
	610	2,25		
CoNaY	465	2,38	63,13	7,62
	475	3,93		
	510	9,13		

Može se zaključiti da se sa uvođenjem katjona kobalta manjeg jonskog radijusa u odnosu na katjon natrijuma povećao broj i jačina katalitički aktivnih centara, što je uslovalo izuzetno povećanje brzine reakcije. To je direktna posledica prisustva jona većeg elektrostatskog potencijala u kristalnoj rešetki zeolita.

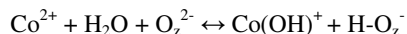
Visok elektrostatski potencijal uvedenog katjona Co^{2+} u zeolitnu rešetku povećava polarizirajući efekat katjona Co^{2+} na protone strukturnih hidroksilnih grupa vezanih za silicijumove ili aluminijumove atome zeolitne rešetke, pri čemu se produkuju Brønstedovi kiseli centri, te time i veća mogućnost za reakcije razlaganja etanola i dietiletera.

I voda kao drugi reakcioni produkt ima znatan uticaj na katalitičke osobine zeolita. Prisutne male količine vode generišu u interakciji sa zeolitnom površinom nove Brønstedove kisele centre, i time povećavaju brzine konverzije etanola i dietiletera.

Nastali molekuli vode adsorbuju se na površini zeolita jon-dipol interakcijom sa katjonom zeolitne rešetke i vodonikovom vezom za O_z -kiseonik zeolitne rešetke.

Rezultati elektrostatske interakcije između molekula adsorbovane vode i katjona u zeolitnoj rešetki zavisi od elektrostatskog potencijala katjona (12).

Katjon sa manjim jonskim radijusom Co^{2+} i jačim elektrostatskim (17,05 eV) poljem ima veću moć polarizacije tako da pomiče ravnotežu



u desno više nego što to mogu katjoni sa većim jonskim radijusom Na^+ i slabijim elektrostatskim poljem (5,14 eV).

Reakcijom se smanjuje efektno naelektrisanje katjona i oslobađa se proton koji stvara strukturne OH-grupe sa kiseonikom zeolitne rešetke i tako se generišu Brönstedovi kiseli centri koji su glavni aktivni centri u kiselu katalizovanim reakcijama.

ZAKLJUČAK

Uvođenjem Co^{2+} jona u strukturu Y zeolita, njegova katalitička aktivnost u odnosu na konverziju etanola se povećala, tako da se reakcija odvija kod znatno niže temperature i uz znatno povećanje brzine reakcije uz istovremenu promjenu distribucije produkata reakcije, tako da u nižem temperaturnom području pretežno nastaje dietileter a u višem favorizovano je nastajanje etena i nakon određenog vremena dolazi do skoro potpune konverzije etanola u eten.

Literatura

1. Salvador, P., W. Klading: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 73 (1977) 1153.
2. Venuto, P.B., P.S. Landis: Organic Catalysis Over Crystalline Aluminosilicates. Advan.Catal., 18 (1968) 259.
3. Derovane, E.G., J.B.Nagy, P.Dejaifve, J.H.C. Van Hooff, B.P.Spekman, J.C.Vedrine, C.Naccache: Elucidation of the Mechanism of Conversion of Methanol and Ethanol to Hydrocarbons on a New Type of Synthetic Zeolite. J. Catal., 53 (1978) 40.
4. Škundrić, B., M.Španić, N.Čegar: Z. Phys. Chem. N.F., 132 (1982) 93.
5. Čegar, N., B.Škundrić, M.Španić, J.Penavin: Dehidracija etanola na kation supstituiranim 13X zeolitima. Kem. ind. 37 (1988) 381.
6. Corma, A.: State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. J. Catal., 216 (2003) 298-312.
7. Ward, J.W.: J. Catal., 29 (1971) 237.
8. Stone, F.S., A.L. Agudo: The Dehydration of Isopropanol Over Zeolite Catalysts. Z. Phys. Chem. N.F., 64 (1969) 51.
9. Rakić, V., V. Dondur, R. Hercigonja: FTIR study of carbon monoxide adsorption on ion-exchanged X, Y and mordenite type zeolites. J. Serb. Chem. Soc., 68 (4-5) (2003) 409-416.
10. Martik E.S., L.S. Marchenko: Fifth International Conference on Zeolites, Naples, (1980) 696-704.
11. Jacobs, P.A., J.B. Uytterhoeven: J. Chem. Soc. Faraday Trans., 75 (1979) 883.
12. Čegar, N., J. Penavin-Škundrić, B. Škundrić, R. Petrović: Katalitička konverzija etanola na H-Y zeolitu. Hem. ind. 59 (9-10) (2005) 267-269.

INFLUENCE OF Co^{2+} IONS ON CATALYTIC CHARACTERISTICS OF Y ZEOLITE

*N. Cegar, R. Petrovic, J. Penavin, B. Skundric
University of Banjaluka, Faculty of Technology, Banja Luka, B&H*

The study has examined the effect of the cation Co^{2+} presence in the synthetic zeolite NaY on its catalytic characteristics. For that purpose we have observed kinetics of the catalytic conversion of ethanol and diethyl ether in the gas phase in the static system. We know that conversion of primary and secondary alcohols on acid catalysts goes in the direction of production of alkenes and ethers through the carbonium ion mechanism, while the conversion of ether produces alkenes and alcohols.

Introduction of Co^{2+} ion in the crystal grating of Y zeolite causes a significant growth of its catalytic activity compared to the conversion of ethanol and diethyl ether, so the reactions take place with a significant increase of speed with the simultaneous change of distribution of the reaction products, so that diethyl ether gets prevailingly produced in the lower temperature area, while the production of ethene is favoured in the higher area. A relatively high electrostatic potential of the introduced cation Co^{2+} compared to Na^+ cation increases a polarizing effect of the cation to the protons of structured hydroxyl groups tied with Si and Al atoms of the zeolite grating, which produces Brønsted acid centres that are active centres in the reaction of conversion of ethanol and diethyl ether.

Key words: *Y zeolite, CoY zeolite, dehydration, ethanol, diethyl ether.*

Rad primljen: 14. 09. 2011.

Rad prihvaćen: 11. 11. 2011.

TEHNOLOŠKA OCENA JARIH SORTI PIVSKOG JEČMA IZ SELEKSIONIH OGLEDA ŽETVE 2009. GODINE

*Olgica Grujić i Jelena Pejin**
Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Srbija

ISSN 2232-755X

UDC 663.433.1:633.162

Naučni rad

Osnovna sirovina za proizvodnju piva je ječmeni slad koji se proizvodi od pivskog ječma u dugotrajnom i zahtevnom procesu sladovanja pri čemu se enzimskim biotehnološkim procesom ječam transformiše u slad. Pivski ječam koji se koristi za proizvodnju slada mora da zadovoljava odgovarajuće i stroge norme kvaliteta, kako agronomске, tako i tehnološke, imajući u vidu da se tokom vremena eksploatacije karakteristike sorte menjaju i degradiraju. Zbog toga je rad na selekciji ječma i dobijanju novih pogodnih sorti pivskog ječma neprekidan i nikada se ne završava, a usmeren je ka obezbeđenju što bolje sirovine za proizvodnju slada, a time i neposredno za proizvodnju piva. U radu je izvršena analiza različitih uzoraka jarog pivskog ječma iz selekcionih ogleda Instituta za ratarstvo i povrtarstvo u Novom Sadu, žetve 2009. godine sa lokaliteta Rimski Šančevi (Srbija). Na osnovu rezultata analiza ječma, mikrosladovanja i analize proizvedenog slada, izvedeni su zaključci o tehnološkoj vrednosti ispitivanih sorti ječma i dat je predlog za priznavanje ili odbacivanje ispitivanih sorti, kao i za eventualne izmene korišćene sheme sladovanja u cilju poboljšanja kvaliteta.

Ključne reči: jari pivski ječam, selekcija, slad

UVOD

Proizvodnja piva je jedan od najstarijih čovekovih zanata i datira još iz vremena kada je počeo da koristi klinasto pismo u Vavilonu i time ostavio podatke za istoriju o prvom piću dobijenom iz ječmenog slada i pšenice - pivu (1). To je danas slabo alkoholno osvežavajuće piće, koje se dobija u višestepenom procesu, koji obuhvata biološku konverziju sirovina u finalni proizvod (2). Prema definiciji datoj bavarskim Zakonom o čistoći proizvodnje piva ("Reinheitsgebot") 1516. godine, pivo je proizvod koji se mora dobijati samo iz sladovanog ječma, hmelja i vode, procesom fermentacije uz upotrebu pivskog kvasca (3, 4). Kvalitet ovih sirovina ima odlučujući uticaj, čak često presudan, na kvalitet gotovog proizvoda-piva (5). Poznavanje osobina sirovina, njihovog uticaja na tehnološke procese i na pivo kao proizvod, predstavlja osnovu za rad sa njima i za njihovu preradu. Na ovaj način se omogućava svrsishodno vođenje tehnoloških procesa u pivari.

Ječam je osnovna sirovina za proizvodnju piva. Njegova primena počiva na velikom sadržaju skroba i na plevici, koja zaostaje na zrnu nakon žetve i njegove prerade u slad. Pre prerade u pivari se ječam mora transformisati u slad (6). Slad se dobija klijanjem ječma u kontrolisanim uslovima (sladovanjem) sa ciljem sintetisanja dovoljne količine enzima unutar zrna, neophodnih za razgradnju skroba i proteina. Ječmeni slad ima odlučujući udeo i višestruku ulogu u proizvodnji piva jer: a) obezbeđuje praktično sve sastojke, sem vode, koji ulaze u sastav piva, b) obezbeđuje neophodna jedinjenja (enzime) za prevođenje sastojaka zrna u rastvor, c) obezbeđuje inertne sastojke (plevica) kojima se obavlja razdvajanje komine na sladovinu i trop (7).

Za kvalitet slada i piva od izuzetnog značaja su: sorta ječma (8, 9), sadržaj i sastav ekstrakta, sadržaj proteina, citolitička i proteolitička razgrađenost slada, enzimske aktivnosti slada, puferovanost slada (pH komine nakon ukomljavanja i u toku ukomljavanja), sastav i sadržaj taninskih materija iz slada, aromatični sastojci iz slada, mineralni sastojci i prateća jedinjenja (10).

Metoda mikrosladovanja omogućuje dobijanje slada od male količine ječma (između 100 g i 1 kg) pod standardizovanim uslovima. Mikrosladovanje je postalo nezaobilazno pomoćno sredstvo za ocenu ječma i utvrđivanje tehnoloških postupaka rada u sladari i pivari prilikom: ocene pivarske vrednosti novih sorti ječma, utvrđivanja sladarskih osobina ječma, provere efekta metoda primenjenih za kondicioniranje ječma, razrade optimalne sheme sladovanja i kontrole rada u sladari (11).

Cilj rada je bio da se na osnovu dobijenih rezultata analize ječma, mikrosladovanja i dobijenog slada od šesnaest uzoraka jarog ječma iz selekcionih ogleda Instituta za ratarstvo i povrtarstvo iz Novog Sada, žetve 2009. godine sa lokaliteta Rimski Šančevi, da tehnološka ocena ječma kao sirovine za proizvodnju slada pri primenjenoj shemi sladovanja i, eventualno, predlože mere za korekciju primenjene sheme u cilju poboljšanja kvaliteta.

* Korespondentni autor: Jelena Pejin, Tehnološki fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar Cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, e.mail: jpejin@uns.ac.rs

EKSPERIMENTALNI DEO

Materijal i metode rada

Prilikom ispitivanja šesnaest uzoraka jarog ječma korišćen je klasičan postupak mikroskladovanja koji se koristi u tehnološkim ispitivanjima ocene kvaliteta slada tj. standardno mikroskladovanje (11). Shema mikroskladovanja data je u Tabeli 1. Sladovano je po 0,5 kg uzorka. Mikroskladovanje svih šesnaest uzoraka je izvedeno u mikroskladari tipa "Seeger". Voda koja je korišćena tokom močenja je bila iz novosadskog vodovoda. Analize ječma i slada rađene su standardnim metodama po Analytica-EBC (12) i MEBAK (13).

Tabela 1. Shema mikroskladovanja
Table 1. Micromalting scheme

1. dan Day 1	6 h močenja u vodi 15°C Immersion steeping for 6 hours, t = 15°C 18 h bez vode u močioniku 15°C Dry steeping for 18 hours, t = 15°C
2. dan Day 2	4 h močenja u vodi 15°C Immersion steeping for 4 hours, t = 15°C 20 h bez vode u kljalištu 15°C Dry steeping for 20 hours, t = 15°C
3. dan Day 3	2 h močenja u vodi 15°C Immersion steeping for 2 hours, t = 15°C 22 h bez vode u kljalištu 15°C Dry steeping for 22 hours, t = 15°C Korekcija vlage na 44,5% prskanjem vodom Moisture content correction to 44.5% by spraying with water
4. dan Day 4	Klijanje na 15°C; prevrtanje Germination at 15°C, turning over
5. dan Day 5	Klijanje na 15°C; prevrtanje Germination at 15°C, turning over
6. dan Day 6	Klijanje na 15°C; prevrtanje Germination at 15°C, turning over
7. dan Day 7	Klijanje na 15°C; sušenje po zadatom programu Germination at 15°C; drying according to the given programme
8. dan Day 8	Sušenje završeno, otklicavanje slada, merenje i pakovanje u polietilenske vrećice Drying finished, malt degermination, measuring and packing in polyethylene bags

REZULTATI I DISKUSIJA

Analiza ječma

Tehnološki pokazatelji kvaliteta ispitivanih sorti jarog ječma dati su u Tabelama 2 i 3.

Mehanička analiza

Smatra se da je ječmam ujednačen ako je sadržaj zrna I klase preko 85% sa što višim udelom Ia klase (zrna debljine preko 2,8 mm) (11). Svi uzorci, osim 11, imaju sadržaj I klase preko 85%. Visok udeo Ia klase imaju uzorci 1 (50,0%), 3 (33,3%), 4 (84,3%), 5 (31,1%), 7 (36,3%) i 14 (31,7%).

Hektolitarska masa ječma može biti od 65 do 75 kg; kod pivskog ječma iznosi od 68 do 71 kg (11). Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 2 i 3 možemo primetiti da je hektolitarska masa ispitivanih sorti jarog ječma iznosi od 65,9 (uzorak 15) do 73,2 kg (uzorak 8).

Masa 1000 zrna ječma treba da bude u granicama od 30 do 45 g suve materije (4). Sve ispitivane sorte jarog ječma zadovoljavaju ovaj kriterijum sem uzorka 4 (45,45 g suve materije), kod koga je povišena.

Prosečna staklastost ispitivanih sorti je od 11,63% (uzorak 1) do 59,75% (uzorak 16) što ukazuje da je povišena. Pošto je 2009. godine u periodu sazrevanja zrna, vreme bilo toplo i suvo, povišena staklastost je najverovatnije dobroćudna.

Fiziološka analiza

Energija klijanja je pokazatelj zrelosti ječma i treba da bude preko 96%. Hidrosenzibilnost takođe zavisi od stadijuma njegove tehnološke zrelosti i daje uvid u osetljivost ječma na prisustvo povećane količine vode tokom klijanja (11). Iz Tabela 2 i 3, uočava se da je energija klijanja nakon tri dana od 89% do 99%, a nakon pet dana klijanja od 94,5% do 99% pa se može zaključiti da je većina uzoraka imala dobru energiju klijanja. Hidrosenzibilnost ispitivanih uzoraka

iznosi nakon tri dana od 0% do 19,5% a nakon pet dana od 0% do 9,5%, što ukazuje da se uzorci dobro ponašaju u prisustvu većih količina vode.

Tabela 2. Analiza jarog ječma žetve 2009. godine, uzorci 1-8
Table 2. Brewer's barley spring variety analysis, 2009 crop, samples 1-8

Uzorak br. Sample no.	1	2	3	4	5	6	7	8
	S 33	S34	S35	S36	S37	S38	S39	S40
Mehanička analiza Mechanical analysis								
Sortiranje: Sorting:								
iznad 2,8 mm (%) sieving test, >2.8 mm, %	50,0	16,4	33,3	84,3	31,1	21,8	36,3	18,8
iznad 2,5 mm (%) sieving test, >2.5 mm, %	45,7	75,3	60,8	13,8	64,9	71,2	61,4	74,5
I klasa (%) 1 st class grain, %	95,7	91,7	94,1	98,1	96,0	93,0	97,7	93,3
II klasa (%) 2 nd class grain, %	4,0	7,4	5,5	1,6	3,9	6,8	2,3	5,8
III klasa (%) 3 rd class grain, %	0,3	0,9	0,4	0,3	0,1	0,2	0,0	0,9
Masa 1000 zrna I klase (g s.m.*) Thousand-corn weight, g DM*	40,68	38,55	40,56	45,45	39,47	36,57	40,27	39,98
Hektolitarska masa I klase (kg/hl) Hectoliter weight of 1 st class grains, g/hL	69,0	71,3	69,5	70,2	72,8	69,9	68,1	73,2
Staklastost (%) Vitreosity, %	11,63	36,76	15,47	15,28	38,24	25,51	21,43	55,72
Fiziološka analiza Physiological analysis								
Energija klijanja 3 dana (%) Germination energy, 3 days, %	89	96	96,5	96,5	96,5	97	97,5	97,5
Hidrosenzibilnost 3 dana (%) Water sensitivity, 3 days, %	0	11	4	0,5	1,5	1	19,5	0,5
Energija klijanja 5 dana (%) Germination energy, 5 days, %	92,5	96	96,5	97,5	97	97	98	97,5
Hidrosenzibilnost 5 dana (%) Water sensitivity, 5 days, %	0,5	8,5	1	1	2	0,5	9,5	0
Hemijska analiza Chemical analysis								
Sadržaj vlage (%) Moisture content of grain, %	8,48	8,71	8,71	8,65	8,56	8,67	8,77	8,77
Sadržaj proteina (% s.m.*) Protein content, % DM	10,49	12,05	10,36	10,54	12,09	11,80	10,94	11,19
Ekstrakt po Bishop-u (% s.m.) Extract content (Bishop), % DM	82,68	81,30	82,77	83,12	81,36	81,28	82,30	82,09

*s. m. - suva materija, *DM – dry matter

Tabela 3. Analiza jarog ječma žetve 2009. godine, uzorci 9-16
Table 3. Brewer's barley spring variety analysis, 2009 crop, samples 9-16

Uzorak br. Sample no.	9	10	11	12	13	14	15	16
	S41	S42	S43	S44	S45	S46	S47	S48
Mehanička analiza Mechanical analysis								
Sortiranje: Sorting:								
iznad 2,8 mm (%) sieving test, >2.8 mm, %	8,6	18,9	7,7	24,3	18,8	31,7	7,8	27,8
iznad 2,5 mm (%)	78,6	75,1	76,1	69,1	74,9	61,1	80,0	66,3

sieving test, >2.5 mm, %								
I klasa (%) 1 st class grain (%)	87,2	94,0	83,8	93,4	93,7	92,8	87,8	94,1
II klasa (%) 2 nd class grain (%)	11,9	5,3	14,3	5,8	5,6	6,2	11,4	5,6
III klasa (%) 3 rd class grain (%)	0,9	0,7	1,9	0,8	0,7	1,0	0,8	0,3
Masa 1000 zrna I klase (g s.m.*) Thousand-corn weight (g DM*)	36,54	38,02	38,74	39,41	37,79	39,03	36,70	40,18
Hektolitarska masa I klase (kg/hl) Hectoliter weight of 1 st class grains (g/hL)	68,1	69,1	66,3	67,8	67,1	67,1	65,9	68,7
Staklastost (%) Vitreosity (%)	17,86	44,45	57,15	42,10	32,61	40,54	38,63	59,75
Fiziološka analiza								
Physiological analysis								
Energija klijanja 3 dana (%) Germination energy 3 days (%)	95	99	98	94,5	98	97	97,5	96
Hidrosenzibilnost 3 dana (%) Water sensitivity 3 days (%)	7,5	2	0	1,5	0	0,5	0	0
Energija klijanja 5 dana (%) Germination energy 5 days (%)	97	99	98	94,5	98,5	97	97,5	97
Hidrosenzibilnost 5 dana (%) Water sensitivity, 5 days (%)	5	1	0	1	0	0	0	0
Hemijska analiza								
Chemical analysis								
Sadržaj vlage (%) Moisture content of grain (%)	8,75	8,58	8,63	8,50	8,73	8,66	8,66	8,55
Sadržaj proteina (% s.m.*) Protein content (% DM)	10,42	10,31	10,45	11,43	10,98	10,79	11,12	10,64
Ekstrakt po Bishop-u (% s.m.) Extract content (Bishop) (% DM)	82,32	82,55	82,52	81,85	82,03	82,29	81,81	82,52

*s.m. - suva materija, *DM – dry matter

Hemijska analiza

Vlage ječma su ujednačene i iznose od 8,48% (uzorak 1) do 8,77 % (uzorci 7 i 8). Ispitivani uzorci ječma imaju relativno nizak sadržaj vlage, što je povoljno za čuvanje uzoraka.

Sadržaj proteina pivskog ječma varira između 9% i 11,5% (11). Visok sadržaj proteina je nepoželjan, pošto se od takvog ječma često dobija slad niskog sadržaja ekstrakta. Ispitivani uzorci su imali sadržaj proteina od 10,31% do 12,09% suve materije. Većina ispitivanih uzoraka je imala odgovarajući sadržaj proteina za pivski ječam. Ozime sorti pivskog ječma za razliku od jarih imaju često povišen (nezadovoljavajući) sadržaj proteina (14, 15).

Sadržaj ekstrakta ječma po Bishop-u kod ispitivanih sorti ječma iznosi od 81,28% do 83,12% suve materije, što znači da imaju visok potencijal ekstrakta i da se može i u sladu očekivati visok sadržaj ekstrakta.

Analiza mikrosladovanja

Rezultati mikrosladovanja ispitivanih sorti jarog ječma prikazani su u Tabelama 4 i 5. Svi uzorci su močeni pod istim uslovima. Močenje je bilo ravnomerno uz dobro primanje vlage te je postignut željeni stepen namočenosti (44,5 %) kod svih uzoraka, a kod većine uzoraka i veoma visok stepen namočenosti (preko 45%). Za razliku od jarih sorti pivskog ječma iz selekcionih oglada ozime sorte slabije i sporije primaju vlagu tokom močenja i postižu niži stepen namočenosti (14, 15).

U toku procesa sladovanja neizbežni su gubici suve materije ječma. Ukupni gubici suve materije ječma ne bi trebali da pređu 10,5%. Svi ispitivani uzorci imaju povišene gubitke suve materije što je u skladu sa povećanim stepenom namočenosti uzoraka. Vлага svetlog slada po JUS-u (16) treba da bude najviše 5,5%. Proizvedeni slad svih ispitivanih sorti zadovoljava ovaj kriterijum.

Tabela 4. Rezultati mikroskladovanja jarog ječma žetve 2009. godine, uzorci 1-8
 Table 4. Results of micromalting of winter barley varieties, 2009 crop, samples 1-8

Uzorak br. Sample no.	1 S 33	2 S34	3 S35	4 S36	5 S37	6 S38	7 S39	8 S40
Vlaga nakon 24 sati močenja (%) Moisture after 24 hr of steeping (%)	32,01	32,88	31,98	31,73	30,63	31,64	32,22	31,20
Vlaga nakon 48 sati močenja (%) Moisture after 48 hr of steeping (%)	40,18	41,11	39,86	39,90	38,80	39,60	40,14	39,10
Vlaga nakon 72 sata močenja (%) Moisture after 72 hr of steeping (%)	46,85	47,35	46,86	47,14	45,44	46,53	45,76	45,89
Sadržaj vlage zelenog slada (%) Moisture content of green malt (%)	45,62	46,21	45,50	46,54	44,03	46,04	44,56	44,81
Sadržaj vlage slada (%) Malt moisture content (%)	4,32	4,34	4,62	4,43	4,48	4,18	4,19	4,55
Gubici ukupno (% s.m.* ječma) Malting losses (% barley DM*)	10,92	11,56	10,14	11,07	11,20	12,91	10,31	10,86
Gubici disanjem (% s.m. ječma) Respiration losses (% barley DM)	6,12	6,32	5,55	5,42	5,98	6,41	6,53	5,62
Gubici na klicu (% s.m. ječma) Rootlets (% barley DM)	4,81	5,24	4,60	5,65	5,22	6,51	3,78	5,23

* s.m. - suva materija, *DM – dry matter

Tabela 5. Rezultati mikroskladovanja jarog ječma žetve 2009. godine, uzorci 9-16
 Table 5. Results of micromalting of winter barley varieties, 2009 crop, samples 9-16

Uzorak br. Sample no.	9 S41	10 S42	11 S43	12 S44	13 S45	14 S46	15 S47	16 S48
Vlaga nakon 24 sati močenja (%) Moisture after 24 hr of steeping (%)	33,78	32,98	33,50	33,21	33,28	33,52	32,84	31,85
Vlaga nakon 48 sati močenja (%) Moisture after 48 hr of steeping (%)	41,51	41,02	42,54	42,16	41,19	41,89	41,15	39,99
Vlaga nakon 72 sata močenja (%) Moisture after 72 hr of steeping (%)	47,92	48,18	50,13	48,77	48,43	49,59	48,97	46,95
Sadržaj vlage zelenog slada (%) Moisture content of green malt (%)	47,57	47,56	50,13	48,65	47,99	49,22	49,31	45,41
Sadržaj vlage slada (%) Malt moisture content (%)	4,41	4,51	4,44	4,27	4,34	4,43	4,50	4,53
Gubici ukupno (% s.m.* ječma) Malting losses (% barley DM*)	13,47	12,88	15,28	14,00	13,01	13,58	16,57	11,48
Gubici disanjem (% s.m. ječma) Respiration losses (% barley DM)	7,60	6,62	7,75	7,51	7,35	7,93	7,99	6,05
Gubici na klicu (% s.m. ječma) Rootlets (% barley DM)	5,87	6,27	7,53	6,49	5,66	5,65	8,57	5,43

* s.m. - suva materija, *DM – dry matter

Analiza proizvedenog slada

Rezultati analize proizvedenog slada prikazani su u Tabelama 6 i 7. Hektolitarska masa slada iznosi od 47 do 60 kg. Dobro razgrađen slad ima hektolitarsku masu ispod 55 kg (11). Hektolitarska masa ispitivanih uzoraka iznosila je od 43,3 do 52,0 kg.

Masa 1000 zrna slada iznosi od 25 do 35 g suve materije (11). Niža vrednost suve materije upućuje na bolje razgrađen slad. Dobijeni rezultati pokazuju da su svi uzorci slada imali povišene vrednosti, od 31,59 do 40,46 g suve materije. Uzorci 3, 4, 5, 7, 8 i 16 su imali vrednosti: 36,46; 39,23; 37,89; 40,46; 36,14 i 35,63 g suve materije te ne zadovoljavaju kriterijum za dobar ječmeni slad.

Staklastost slada se može koristiti kao kriterijum razgrađenosti slada. Vrednosti staklastosti ispitivanih uzoraka iznose od 0,00% do 7,77%. Prema Schuster-u i saradnicima (11) vrlo dobru razgrađenost imaju uzorci 1, 6, 7, 9, 10, 12, 14,

15 i 16, dobru 3, 8, 11 i 13, dok uzorci 2 i 4 imaju zadovoljavajuću razgrađenost. Slabu razgrađenost ima samo uzorak 5.

Ekstrakt slada je jedan od osnovnih ekonomskih kriterijuma kvaliteta slada. Sve što pod dejstvom kompleksa enzima slada, pod precizno definisanim uslovima, prelazi u rastvor naziva se ekstrakt. Vrednosti ekstrakta slada iznose od 76% do 84% na suhu materiju (11). Na osnovu dobijenih rezultata ekstrakta fino mlevenog slada (od 77,36% do 81,02% suve materije) može se zaključiti da uzorci zadovoljavaju kriterijum. Slad proizveden iz ozimih sorti ječma iz selekcionih oglada uglavnom ima niži sadržaj ekstrakta za 2-3% na suhu materiju (14, 15).

Vreme ošećerenja pokazuje aktivnost amilolitičkih enzima slada i iznosi 10 do 15 minuta za svetli slad (11). Za sve ispitivane uzorke vreme ošećerenja je bilo ispod 15 minuta, što ukazuje na dobru amilolitičku razgradnju.

Bistrina kongresne sladovine zavisi od sorte ječma, postupka sladovanja itd. Uzorci 7, 10 i 13 imali su slabo opalnu i opalnu sladovinu, dok su ostali uzorci imali bistru kongresnu sladovinu što je znak dobre razgrađenosti slada i odgovarajućeg postupka sušenja.

Schuster i saradnici (11) navode da je boja sladovine karakteristična za tipove slada. Za svetli slad je u granicama 2,5-4,5 jedinice EBC, a po JUS-u (14) najviše 4,5 EBC jedinice. Kod svih ispitivanih uzoraka boja sladovine je od 2,5 do 3,5 EBC jedinice što znači da je odgovarajuća.

Brzina filtracije svih ispitivanih uzoraka traje manje od 60 minuta, što se označava kao „normalna“ filtracija.

pH sladovine varira od 5,6 do 5,9 pH jedinica (4). Svi ispitivani uzorci imaju pH vrednost sladovine u okviru propisanih vrednosti.

Viskoznost kongresne sladovine varira u granicama od 1,40 do 1,90 mPas (11) i ukazuje na aktivnost citolitički enzima, naročito β -glukanaze. Svi ispitivani uzorci odgovaraju ovom kriterijumu pošto vrednosti viskoznosti sladovina iznose od 1,579 do 1,708 mPas. Dobru razgrađenost slada imaju uzorci 1, 2, 3, 8, 10, 11 i 15, a osrednju uzorci 6, 7, 9, 12, 13, 14 i 16. Viskoznost kongresne sladovine je kod slada proizvedenog iz ozimih sorti pivskog ječma iz selekcionih oglada povišena u odnosu na jare sorte (15).

Razlika ekstrakta fino i grubo mlevenog slada se takođe koristi kao kriterijum za ocenu citolitičke razgrađenosti slada. Kod dobro razgrađenog slada je razlika fino i grubo mlevenog slada mala, jer stepen usitnjavanja ima manji uticaj na prelaz ekstrakta u rastvor (4). Prema Schuster-u i saradnicima (11) od ispitivanih uzoraka vrlo dobru razgrađenost imaju uzorci 1, 2, 3, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14 i 15, a dobru razgrađenost uzorci 4, 5, 13 i 16.

Tabela 6. Rezultati analize slada proizvednog od jarog ječma žetve 2009. godine, uzorci 1-8
Table 6. Results of analyses of malts produced from winter barley varieties, 2009 crop, samples 1-8

Uzorak br. Sample no.	1 S 33	2 S 34	3 S 35	4 S 36	5 S 37	6 S 38	7 S 39	8 S 40
Masa 1000 zrna (g s. m.*) Thousand-corn weight (g DM*)	33,61	31,66	36,46	39,23	37,89	33,92	40,46	36,14
Hektolitarska masa (kg/hl) Hectoliter weight (kg/hL)	50,6	48,1	47,7	49,4	51,2	48,7	50,5	52,0
Staklastost (%) Vitreosity (%)	0,00	7,04	3,19	5,43	7,77	1,74	1,62	3,57
Ekstrakt fini (% s.m.) Extract content, fine grist (% DM)	79,44	78,17	78,33	79,14	77,92	78,45	81,02	79,72
❖ vreme ošećerenja (minuta) ❖ saccharification (minutes)	<10	<10	<10	<10	<10	10-15	<10	<10
❖ bistrina sladovine ❖ wort clarity	Bistra Clear	Bistra Clear	Bistra Clear	Bistra Clear	Bistra Clear	Bistra Clear	Opalna Opal	Bistra Clear
❖ boja sladovine (EBC jedinica) ❖ wort colour (EBC units)	2,5	3,0	2,5	2,5	2,5	2,5	3,5	2,5
❖ brzina filtracije (minuta) ❖ filtration speed (minutes)	11	18	13	19	14	10	15	15
❖ pH sladovine ❖ wort pH value	5,66	5,62	5,63	5,67	5,65	5,64	5,63	5,64
❖ rastvorljivi azot (mg/100ml) ❖ soluble nitrogen (mg/100 mL)	66,00	90,79	69,36	70,51	76,00	84,18	87,15	85,65
❖ rastvorljivi azot (% s.m.) ❖ soluble nitrogen (% DM)	0,59	0,81	0,62	0,63	0,68	0,75	0,77	0,76
❖ viskoznost (mPas, 8.6%e) ❖ viscosity (mPa-s, 8.6%e)	1,583	1,612	1,613	1,679	1,708	1,638	1,642	1,613
Ekstrakt grubi (% s.m.) Extract content, coarse grist (% DM)	78,24	76,76	76,90	76,45	75,03	76,64	79,07	78,29

Razlika ekstrakta (% s.m.) Extract difference (% DM)	1,20	1,41	1,43	2,69	2,89	1,81	1,95	1,43
Kolbach-ov broj (%) Kolbach index (%)	34,99	41,87	37,33	37,23	34,98	39,57	44,29	42,68
Relativni ekstrakt, VZ 45°C (%) Relative extract, VZ 45°C (%)	40,06	48,63	36,05	39,10	38,38	36,94	45,74	40,96

* s.m. - suva materija, *DM – dry matter

Tabela 7. Rezultati analize slada proizvedenog od jarog ječma žetve 2009. godine, uzorci 9-16
Table 7. Results of analyses of malts produced from winter barley varieties, 2009 crop, samples 9-16

Uzorak br. Sample no.	9	10	11	12	13	14	15	16
	S41	S42	S43	S44	S45	S46	S47	S48
Masa 1000 zrna (g s. m.*) Thousand-corn weight (g DM*)	32,21	33,45	33,34	33,92	33,34	33,53	31,59	35,63
Hektolitarska masa (kg/hl) Hectoliter weight (kg/hL)	48,4	49,6	43,7	45,6	46,0	45,4	43,3	49,4
Staklastost (%) Vitresosity (%)	1,56	1,74	4,79	0,00	3,97	1,83	0,60	0,00
Ekstrakt fini (% s.m.) Extract content, fine grist (% DM)	79,82	79,22	78,54	78,77	79,12	77,36	78,46	79,65
❖ vreme ošecerenja (minuta) ❖ saccharification (minutes)	10-15	<10	<10	<10	<10	<10	<10	<10
❖ bistrina sladovine ❖ wort clarity	Bistra clear	Slabo opalna Slightly opal	Bistra clear	Bistra clear	Slabo opalna Slightly opal	Bistra clear	Bistra clear	Bistra clear
❖ boja sladovine (EBC jedinica) ❖ wort colour (EBC units)	2,5	3,0	2,5	2,5	3,5	3,5	3,0	2,5
❖ brzina filtracije (minuta) ❖ filtration speed (minutes)	26	18	8	33	19	12	12	15
❖ pH sladovine ❖ wort pH value	5,64	5,65	5,68	5,69	5,60	5,66	5,64	5,67
❖ rastvorljivi azot (mg/100ml) ❖ soluble nitrogen (mg/100 mL)	66,25	63,87	69,01	91,10	62,57	49,57	57,23	72,85
❖ rastvorljivi azot (% s.m.) ❖ soluble nitrogen (% DM)	0,59	0,57	0,61	0,81	0,56	0,44	0,51	0,65
❖ viskoznost (mPas, 8.6%e) ❖ viscosity (mPa-s, 8.6%e)	1,641	1,618	1,579	1,636	1,663	1,621	1,611	1,644
Ekstrakt grubi (% s.m.) Extract content, coarse grist (% DM)	77,90	77,72	77,35	76,98	76,58	75,84	77,07	77,47
Razlika ekstrakta (% s.m.) Extract difference (% DM)	1,92	1,50	1,19	1,79	2,54	1,52	1,39	2,18
Kolbach-ov broj (%) Kolbach index (%)	35,39	34,51	36,75	44,28	31,70	25,53	28,65	38,18
Relativni ekstrakt, VZ 45°C (%) Relative extract, VZ 45°C (%)	49,22	44,33	49,12	45,44	40,45	48,53	37,86	36,71

* s. m. - suva materija; *DM – dry matter

Sadržaj rastvorljivog azota dobro razgrađenog slada iznosi od 85 do 90 mg/100 ml sladovine. Uzorci 2, 7, 8 i 12 imaju sadržaj rastvorljivog azota veći od 85 mg/100ml dok ostali ispitivani uzorci imaju niske vrednosti sadržaja rastvorljivog azota od 49,57 (uzorak 14) do 84,18 mg/100ml (uzorak 6) koje ukazuju na nedovoljnu razgrađenost proteina slada.

Stepen razgrađenosti proteina izražen kao Kolbach-ov broj predstavlja udeo rastvorljivog azota u ukupnom azotu izražen u procentima. Za ocenu razgrađenosti proteina se koristi sledeća skala: iznad 41% - vrlo dobra, 38-41% - dobra, 35-38% - zadovoljavajuća i ispod 35% - nezadovoljavajuća razgrađenost (11). Na osnovu rezultata prikazanih u tabelama 6 i 7 može se videti da nezadovoljavajuću razgrađenost proteina imaju uzorci 1, 5, 10, 13, 14 i 15, dok ostali uzorci imaju jaku i dobru razgrađenost proteina.

Za izračunavanje Hartong-ovog broja određuju se relativni ekstrakti na temperaturama: 20°C, 45°C, 65°C i 80°C. U ovoj analizi urađen je samo ekstrakt na 45°C jer je najznačajniji. Vrednost relativnog ekstrakta VZ 45°C ukazuje na

aktivnost proteolitičkih i drugih enzima (osim α -amilaze) i standardna vrednost je iznad 36% (11). Svi ispitivani uzorci imaju odgovarajuću vrednost relativnog ekstrakta VZ 45°C. Kod ispitivanih ozimih sorti pivskog ječma relativni ekstrakt VZ 45°C je kod većine uzoraka ispod standardne vrednosti (15).

ZAKLJUČAK

Vrednosti hektolitarske mase i mase hiljadu zrna, kao i visok udeo zrna I klase svih ispitivanih 16 uzoraka ječma zadovoljavaju tehnološke norme ovih pokazatelja, dok je udeo zrna Ia klase kod većine uzoraka nizak i nezadovoljavajući. Prosečna staklastost ječma je povišena, ali je potvrđeno da se radi o dobroćudnoj staklastosti. Energija klijanja, hidrosenzibilnost i sadržaj proteina su zadovoljavajući za većinu ispitivanih sorti ječma. Tokom mikrosladovanja svi uzorci su dobro primali vlagu i postigli vrlo visok stepen namocenosti, što je dovelo do povećanih gubitaka suve materije zrna u toku sladovanja.

Vrednosti sadržaja ekstrakta, svih proizvedenih sladova su dobre. Vreme ošćenja je za sve uzorke odlično, što ukazuje na dobru aktivnost amilolitičkih enzima. Na osnovu vrednosti viskoznosti sladovine i rezultata razlike fino i grubo mlevenog slada može se zaključiti da svi proizvedeni sladovi imaju dobru i vrlo dobru citolitičku razgrađenost.

Vrednost relativnog ekstrakta Hartong VZ 45°C ukazuje na dobru aktivnost enzima kod svih uzoraka proizvedenih sladova, dok Kolabach-ov broj ukazuje da je najbolja proteolitička razgrađenost kod uzoraka 2, 7, 8 i 12.

Na osnovu svih ispitivanih pokazatelja može se zaključiti da je slad najboljeg tehnološkog kvaliteta dobijen od uzorka jarog ječma 7, sa visokim sadržajem ekstrakta (preko 81% suve materije), odličnom citolitičkom i proteolitičkom razgrađenošću i s uobičajenim gubicima suve materije zrna u toku sladovanja. Od većine ostalih ispitivanih sorti ječma se ne može dobiti slad visokog kvaliteta pri primenjenoj šemi sladovanja.

Zahvalnica

Autori se zahvaljuju Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (Projekat br. TR 31066) na finansijskoj podršci.

Literatura

1. Bamforth, C.: Beer: Tap into the art and science of brewing, Oxford University Press, Oxford (2003) p. 27.
2. Walker, G.: Yeast physiology and biotechnology, John Wiley and sons, Chichester (1998) pp. 284-285.
3. Grujić, O., S. Gaćeša: Application of hydrothermally treated barley in beer production. Journal of the Institute of Brewing, **105** (1) (1999) 45-48.
4. Kunze, W.: Technologie Brauer und Malzer, VLB Berlin, Verlagsabteilung, (1994) p. 1.
5. Grujić, O., S. Gaćeša, I. Leskošek-Čukalović: Savremeni pravci razvoja u tehnologiji slada i piva u svetu i kod nas. Pivarstvo, **31** (1-2) (2000), 10-25.
6. Kramer, P.: Barley, malt and malting in Raw materials and brewhouse operations, Ed. K. Ockert, Volume 1, The Master Brewers' Association of the Americas, St. Paul, Minnesota, (2006) pp. 15-54.
7. Grujić, O.: Savremeni trendovi u tehnologiji piva, Savetovanje o biotehnologiji u Vojvodini, zbornik radova, Novi Sad, 12-13. Septembar 2002, Srpska Akademija nauka i umetnosti, Ogranak u Novom Sadu, str. 203-229.
8. Grujić, O., J. Pejin: Effect of barley variety and technological factors on malting process and quality of produced malt. Proceedings of the 6th International Symposium on Interdisciplinary Regional Research - ISIRR 2002, Section 4-Applied Biotechnology, Novi Sad Yugoslavia, October 03-04. 2002.
9. Grujić, O., J. Pejin, N. Pržulj: The effect of winter barley variety and technological factors during malting on malt quality. Acta Periodica Technologica, **36** (2005) 33-42.
10. Gaćeša, S., O. Grujić, M. Klačnja: Značaj i ocena kvaliteta ječma u tehnologiji slada i piva, V Monografija: "Pivski ječam i slad", DP "20. Oktobar" Sladara Bačka Palanka, (1992). str. 217-248.
11. Schuster, K., F. Weinfurtner, L. Narziss: Die Bierbrauerei, Band I, Die Technologie der Malzbereitung, Ferdinand Enke Verlag, Germany (1999).
12. European Brewery Convention, *Analytica - EBC*, Hans Carl, Nürnberg (1998).
13. MEBAK-Methodensammlung der Mitteleuropäischen Brautechnischen Analysenkommission, Band I, 2. Gerste, 4. Malz, 3. Auflage, Neubearbeitet und ergänzt, Selbstverlag der MEBAK, D-85350 Freising-Weihenstephan, Germany (1997).
14. Grujić, O., J. Pejin, N. Pržulj: The effect of winter barley variety and technological factors during malting on malt quality. Acta Periodica Technologica, **36** (2005) 33-42.
15. Grujić, O., J. Pejin, N. Pržulj: Technological evaluation of winter brewer's barley varieties from selective experiments crop 2005 as a raw material for malt production, 5th International Congress on Food Technology, Thessaloniki, March 9-11 2007, Proceedings Book Volume 1, pp. 336-342.
16. Jugoslovenski standard - Slad, ječmeni - JUS E.M.2.010, Savezni zavod za standardizaciju, Beograd (1997).

TECHNOLOGICAL EVALUATION OF SPRING BREWER'S BARLEY VARIETIES FROM SELECTIVE EXPERIMENTS OF CROP 2009

Olgica Grujić and Jelena Pejin

Faculty of Technology, University of Novi Sad, Serbia

The basic raw material for beer production is barley malt produced from brewer's barley by long-lasting and demanding malting process – an enzymatic biotechnological process aimed at transforming barley into malt. Brewer's barley intended for malt production has to fulfill appropriate and demanding quality normatives, both agronomic and technological ones. However, during exploitation of a single barley variety the quality may change and degrade. Therefore, the activities related to barley selection and providing of new favourable brewer's barley varieties are continuous and neverending, and are directed at providing a good raw material for malt production, and at beer production at the same time.

The analysis of different spring varieties of brewer's barley, obtained in selection experiments, 2009 crop, from Rimski Šančevi (Serbia) site was performed. Based on the obtained results of barley and malt analysis, as well as micromalting, conclusions have been made about technological quality of the examined barley varieties. A suggestion has been given for acknowledgment or rejection of the examined varieties as well as for possible changes to be implemented in the micromalting scheme applied in order to improve malt quality.

All malt samples produced from different spring barley varieties had adequate extract content (77,36% do 81,02% dry matter), while saccharification was under 15 minutes for all samples, which indicates good activity of amylolytic enzymes. Relative extract VZ 45°C shows the activity of amylolytic and proteolytic enzymes (except α -amylase). In all examined malt samples relative extract VZ 45°C was very good (>36%), which indicates a good enzyme activity. According to the obtained results it can be concluded that the malt with the best technological characteristics was produced from barley sample no 7. This malt had the highest extract content (81% dry matter), excellent cytolytic and proteolytic degradation, and low losses during micromalting. Good quality malt could not be produced from most of the examined barley varieties according to the applied micromalting scheme.

Key words: *spring brewer's barley, selection, malt*

Rad primljen: 29. 03. 2011.

Rad prihvaćen: 01. 12. 2011.

UTICAJ DODANIH BILJNIH I ANIMALNIH MASNOĆA U HRANI ZA BROJLERE NA FIZIČKO-MEHANIČKE I HEMIJSKE KARAKTERISTIKE TIBIJALNE KOSTI

Suzana Jahić*, Mirsad Veladžić, Ifet Šišić, Halid Makić
Biotehnički fakultet Univerziteta u Bihaću, Bihać, BiH

ISSN 2232-755X

UDK 637.5:636.084/087

Naučni rad

U eksperimentu su korišteni brojleri tipa Cobb 500, ukupno 240 brojlera koji su bili podijeljeni u četiri odvojena tretmana. Ishrana brojlera je trajala 42 dana; od prvog do petnaestog dana je sadržaj proteina u obrocima iznosio oko 23 %, a od šesnaestog do četrdeset drugog dana je sadržaj proteina u obrocima iznosio oko 20 %. Sadržaj dodanih masnoća u smjese za ishranu brojlera je iznosio 3 % i to: tretman 1 –dodatak svinjske masti, tretman 2 –dodatak sojinog ulja, tretman 3 –dodatak goveđeg loja, tretman 4 –dodatak suncokretovog ulja. Nakon izvršenog žrtvovanja brojlera, shodno svakom primjenjenom tretmanu ishrane su uzeti uzorci desne tibijalne kosti i pripremljeni za hemijsku analizu (ukupni pepeo, kalcij, fosfor). Analiza fizičko-mehaničkih parametara je obuhvatala analize dužine, antero-posteriornog dijametara, lateralno-medijalnog dijametara, unutrašnjeg i vanjskog dijametara na mjestu loma kosti kao i analizu otpornosti na naprezanje na savijanje. Hemijskom analizom sadržaja tibijalnih kostiju nije utvrđena statistički značajna razlika ($p > 0.05$) između primjenjenih tretmana ishrane. Analizom fizičkih parametara, utvrđena je visoko statistički značajna razlika ($p < 0.01$) za dužinu i anteroposteriorni dijametar tibijalne kosti. Rezultati za veličinu sile loma ($p > 0,05$) po tretmanima su sljedeći: tretman 1 – 267,20 N, tretman 2 – 268,00 N, tretman 3 – 277,60 N i tretman 4 – 326,40 N. Rezultati mjerenja mehaničkih osobina (moment savijanja, naprezanje na savijanje) desne tibijalne kosti pokazuju da nije utvrđena statistički značajna razlika ($p > 0.05$), dok je za vrijednost morfometrijskog indeksa po Garn-u utvrđena statistički značajna razlika ($p < 0,05$) između primjenjenih tretmana ishrane.

Ključne riječi: ishrana brojlera, biljne masnoće, animalne masnoće, desna tibijalna kost

UVOD

Već duži period u peradarskoj proizvodnji javlja se problem čvrstoće kostiju. U Velikoj Britaniji, analiza mesa brojlera u supermarketima je pokazala da 95% brojlera ima prosječno slomljene 3,4 kosti u trupu (1). Izlaganje brojlera dodatku masnoća u ishrani može uzrokovati razlike u sastavu tijela brojlera, koje ostaju i nakon žrtvovanja (2). Jačina kostiju je povezana s organskim i anorganskim materijama koje grade tkivo kostiju (3,4). Opadanje sadržaja kolagena kostiju rezultira smanjenjem mehaničke čvrstoće kostiju (5). Pored kolagena i intermolekularna umreženja (piridinolin i deoksipiridinolin) učestvuju u mehaničkoj čvrstoći kostiju (4). U ishranu brojlera se dodaju kalcij, fosfor i vitamin D₃ radi poboljšanja čvrstoće anorganskog matriksa kosti. Lipidi imaju važnu ulogu u razvoju, rastu i modeliranju dužine kostiju, utiču na metabolizam i na mineralizaciju kostiju (6).

Tip konzimirane masti ima značajan uticaj na metabolizam i rast kostiju. Jedan od preciznijih pokazatelja kvaliteta kostiju je svakako sila lomljenja i specifična sila lomljenja (7).

Determinacija mineralizacije kostiju kod peradi može se izvršiti invazivnim metodom (pepeo kostiju, jačina loma, težina i koštani volumen) i neinvazivnim metodom koristeći ultrazvuk (8). Količina kompaktnog koštanog tkiva se određuje morfometrijskom metodom iz karakterističnih geometrijskih parametara kosti (9). Kao karakteristični geometrijski parametri uzimaju se vanjski dijametar kosti (D/2) i unutrašnji dijametar kosti (d/2), a kao parametar morfometrijske metode uzima se Garnov morfometrijski indeks (10).

Međutim, dugotrajan dodatak masnoća u ishrani jednomjesečnih japanskih prepelica je prema navodima (11) uticao na značajno ($p < 0.05$) veći sadržaj ukupnog pepela tibijalnih kostiju kod eksperimentalnih grupa koje su hranjene sa dodatkom ribljeg ulja i hidrogenovanog sojinog ulja (50g/kg obroka) u toku sedmomjesečnog tretmana u poređenju sa eksperimentalnim grupama koje su hranjene uz dodatak iste količine (50 g/kg obroka) sojinog ulja ili pileće masnoće. Kod prepelica, dugotrajan dodatak ribljeg ulja ili hidrogenovanog sojinog ulja u obrocima, povećao je značajno ($p < 0.05$) vrijednosti naprezanja na savijanje kao i gustoću tibijalnih kostiju ($p < 0.05$) u odnosu na eksperimentalne grupe koje su hranjene uz dodatak sojinog ulja i pileće masnoće. Potenca i sar. (12) su u ishrani brojlera koristili različite lipidne materije kao izvore energije; sojino ulje u količini 3,5 %, a ostale navedene izvore masnoća 4,5 % - ulje pamukovih sjemenki, pileća mast i goveđi loj. Ove vrste i količine masnoća nisu bile dovoljne da uzrokuju bilo kakav uticaj na Seedor indeks (odnos između težine tibijalne kosti i dužine kosti) i čvrstoću desne tibijalne kosti

* Korespondentni autor: Suzana Jahić, Biotehnički fakultet, Univerzitet u Bihaću, Kulina bana 2, 77 000 Bihać, BiH, e-mail: suzanajahic2002@gmail.com

brojlera. Rezultati njihovih istraživanja su bili u skladu sa rezultatima koje su ustanovili (13) i (14). Ovi autori su ocjenjivali sojino ulje i pileću mast kao izvor masnoća u ishrani brojlera, dok su Garcia i sar. (14) primjetili neke uticaje dodanih izvora masnoća u ishrani brojlera na karakteristike rasta, odnosno prirast težine sedmodnevnih brojlera.

Visok sadržaj omega-3 masnih Visok sadržaj omega-3 masnih kiselina u ishrani japanskih prepelica povećava čvrstoću kostiju kod prepelica (11). Prepelice u čiju hranu je dodano sojino ulje (visok sadržaj omega-6 masnih kiselina) imale su značajno niže vrijednosti za modul smicanja i naprezanja u odnosu na one koje su hranjene sa dodatkom ribljeg ulja ili hidrogenizovanog sojinog ulja (11). Prema navodima (15) pilići brojleri koji su hranjeni sa dodatkom sojinog ulja u obrocima, imali su veću težinu i jačinu tibijalne kosti u poređenju sa pilićima koji su hranjeni sa dodatkom ribljeg ulja.

MATERIJAL I METODE RADA

Ishrana brojlera

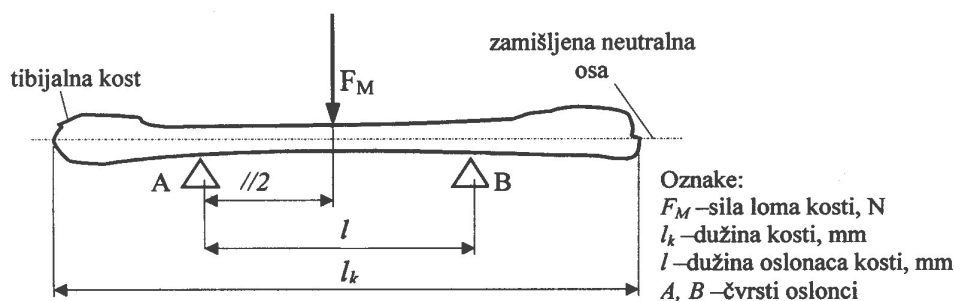
Eksperiment je postavljen i realiziran u objektima za proizvodnju pilećeg mesa "Koka – Sana" Sanski Most, Bosna i Hercegovina. Laboratorijska priprema i obrada uzoraka je odrađena na Biotehničkom fakultetu Univerziteta u Bihacu i laboratoriju „Sanitex-a“ u Velikoj Kladuši. Eksperimentom je bilo ouhvaćeno 240 pilića hibrida Cobb 500, ženskog pola. Jednodnevni pilići su bili smješteni u 4 odvojena odjeljka (tretmana), u svakom odjeljku po 60 komada. Svi pilići su držani podno u namjenskim objektima za uzgoj brojlerskih pilića. Tokom eksperimenta koji je trajao 42 dana, redovno su se pratili parametri: temperatura i vlažnost vazduha kao i osvjetljenje objekta. Ishrana pilića tokom 42-dnevnog perioda je bila podijeljena u dva dijela. U prvom dijelu, periodu od 1. do 15. dana tova, pilići su dobijali početnu smjesu sa sadržajem proteina oko 23 %, a od 16. do 42. dana tova završnu smjesu sa oko 20 % proteina, tako da su konačne smjese bile izoproteinske i izoenergetske. U ishrani pilića, odnosno sastavu smjesa za tov pilića je bio povećan sadržaj masnoća za 3%, (tretman I – svinjska mast, tretman II – sojino ulje, tretman III goveđi loj, tretman IV – suncokretovo ulje). Hranu i vodu su pilići konzumirali *ad libitum*. Sa navršениh 42 dana života brojleri su gladovali 12 sati, a potom žrtvovani, obrađeni, označeni i zamrznuti na temperaturu -18°C .

Fizičko-mehanička ispitivanja kostiju

Na dan testiranja, pilići su odmrznuti na sobnu temperaturu ($20 \pm 2^{\circ}\text{C}$). Fizičko-hemijska ispitivanja kostiju su izvršena na desnoj tibijalnoj kosti nakon njenog izdvajanja od skeleta brojlera. Fizičke osobine, odnosno metrička i mehanička ispitivanja su obavljena pojedinačnim mjerenjima na desnoj tibiji, dok su hemijske analize sprovedene na grupnom uzorku. Elektronskim šublerom je utvrđena vrijednost za antero-posteriorni (AP) dijametar i latero-medijalni (LM) dijametar desne tibijalne kosti.

Čvrstoća kostiju je ispitana direktnom metodom na osnovu sile lomljenja kosti F_M (16) na uređaju Tensile testing J-J model T 5001 (JJ Loyd Instruments). Test lomljenja je izveden sa zadatkom da se ustanovi mehanička otpornost tibijalnih kostiju na lom. Opterećenja na središnjoj tački osovine tibijalne kosti su bila podložna testu loma konstantnom brzinom opterećenja 100 mm/min. Krajnja sila loma F_M (N) (područje unutar krive otklona na savijanje do pika opterećenja) je računata iz dijagrama, ispisana na ploteru tip PL 100 (JJ Loyd Instruments), slika 1.

Na slici 1. dat je shematski prikaz opterećenja tibijalne kosti silom $F(F_M)$ na uređaju Tensile testing J-J, model T 5001.



Slika 1. Prikaz naprezanja na savijanje tibijalne kosti na uređaju Tensile testing J-J, model T 5001

Figure 1. Review of bending strain of tibia bone on the Tensile testing J-J, model T 5001

Pri nastanku savijanja u tibijalnoj kosti uslijed progresivnog djelovanja vanjske sile F , slojevi i strukturalna vlakna sa unutrašnje strane su sabijena i kraća dok su na donjoj strani razvučena i duža u odnosu na zamišljenu neutralnu osu. U opštem slučaju otpor kosti protiv savijanja ovisan je o položaju djelovanja i intenzitetu sile savijanja, poprečnom presjeku i mehaničkim svojstvima kosti. Ako postavljenu tibijalnu kost posmatramo kao prostu gredu sa dva oslonca (A i B) dužine $l=50$ mm, opterećenu silom F na sredini, tj. na $l/2$ dužine kosti od tačke oslonca A , otporni moment W i moment savijanja M_s se mogu izračunati korištenjem dole datih izraza:

$$M_{s(x)} = F_M \cdot \frac{l}{2}, \text{ N/mm}^2, \text{ moment savijanja u osi x} \quad (1)$$

$$W = \frac{2I_y}{d} \text{ i } W = \frac{2I_y}{D}, \text{ mm}^3, \text{ otporni moment savijanja poprečnog presjeka} \quad (2)$$

Ako unutrašnji dijametar kosti $d/2$ označimo sa r_1 a vanjski dijametar kosti $D/2$ sa r_2 , onda je:

$$I_y = \frac{r_2^4 \cdot \pi}{4} - \frac{r_1^4 \cdot \pi}{4}, \text{ mm}^4, \text{ moment inercije oko osi y-y prstenastog presjeka} \quad (3)$$

$$\sigma_{s(C)} = \frac{M_{s(x)}}{I_y} \cdot r_1, \text{ N/mm}^2, \text{ naprezanje na savijanje u tački C kod } d \quad (4)$$

$$\sigma_{s(x)\text{max}} = \frac{M_{s(x)}}{I_y} \cdot r_2, \text{ N/mm}^2, \text{ (+)maksimalno naprezanje na savijanje kod } D \quad (5)$$

U prethodnim jednačinama pojedini simboli i oznake imaju slijedeće značenje:

F_M – sila opterećenja na granici maksimalne čvrstoće kosti, N

l – rastojanje između oslonaca kosti A i B, gdje je $l = \frac{l}{2} + \frac{l}{2}$, mm

$d/2$ – unutrašnji dijametar na mjestu loma, mm

$D/2$ – vanjski dijametar na mjestu loma, mm

Unutrašnji dijametar na mjestu loma je dobijen tako da se od vrijednosti vanjskog dijametara D oduzme debljina zida kosti (2δ) mm na mjestu loma. Na osnovu više mjerenja ($n=8$) vanjskog dijametara loma kosti ($D/2$) i unutrašnjeg dijametara loma kosti ($d/2$) pod različitim uglovima u odnosu na obim kosti na mjestu djelovanja sile loma F_M , možemo dobiti srednje vrijednosti vanjskog i unutrašnjeg dijametara $D_m/2$ i $d_m/2$. Na osnovu ovih mjerenja možemo dobiti i vrijednosti naprezanja na savijanje (17) prema dijagramu savijanja u tački C i vanjskoj površini za svaki slučaj ispitivanja otpornosti kosti na savijanje uz poznatu silu loma F_M iz izraza (N/mm^2):

$$\sigma_{s(C)} = \frac{M_{s(x)}}{I_y} \cdot \frac{d_m}{2} \text{ i } \sigma_{s(x)\text{max}} = \frac{M_{s(x)}}{I_y} \cdot \frac{D_m}{2}, \text{ pri čemu je } \sigma_{s(x)\text{max}} > \sigma_{s(C)} \quad (6)$$

Analiza količine kompaktnog koštanog tkiva određena je morfometrijskom metodom iz karakterističnih geometrijskih parametara kosti (9). Kao karakteristični geometrijski parametri su uzeti vanjski dijametar $D/2$ (mm) i unutrašnji dijametar $d/2$ (mm) kosti. Parametar morfometrijske metode ili *Garn-ov morfometrijski indeks* je izračunat (7):

$$I_G = \frac{(D^2 - d^2)}{D^2} \quad (7)$$

Hemijske analize tibijalne kosti

Hemijske analize su obavljene nakon pripreme uzorka kostiju tako što su kosti prvo prokuhane radi odstranjivanja hrskavice, mišićnog i vezivnog tkiva. Zatim su osušene na sobnoj temperaturi 24 sata, a potom odmašćene u ekstraktoru po Soxhlet-u (18). Nakon što su kosti osušene na 105°C do konstantne mase, a u cilju određivanja sadržaja pepela je izvršeno žarenje osušene tibije na temperaturi 525°C . Sadržaj ukupnog fosfora je određen spektrofotometrijskom metodom (18) na spektrofotometru UV 2100 Cole Parmer, a sadržaj kalcija je određen volumetrijskom metodom (19). Dobijeni rezultati su analizirani koristeći ANOVA test, a statistički značajne razlike su poređene koristeći Tukey - test (20).

REZULTATI I DISKUSIJA

U tabeli 1. prikazani su fizikalni, a u tabeli 2. mehanički parametri desne tibijalne kosti brojerskih pilića kroz četiri tretmana u čiju hranu je dodana količina od 3% različite vrste masnoća, prema eksperimentalnim grupama: I-svinjska mast, II-sojino ulje, III-goveđi loj i IV-suncokretovo ulje.

Tabela 1. Fizički parametri desne tibijalne kosti brojlera u zavisnosti odprimjenjenih tretmana ishrane
 Table 1. Physical parameters of the right tibia bone in broiler chickens, depending on the applied nutrition treatments

Statističko-varijacioni parametri Statistical-variation parameters	Eksperimentalna grupa Experimental group				Vrijednosti F-testa F-test values
	I	II	III	IV	
	Dužina tibija kosti l_k mm Tibia bone length l_t mm				
X_m	92.78	84.33	88.33	85.11	
SD	2.68	3.24	4.30	3.39	
CV	0.029	0.038	0.049	0.040	7.97**
	AP dijametar mm AP diameter mm				
X_m	18.50	14.67	17.50	16.50	
SD	3.58	3.61	3.23	3.20	
CV	0.194	0.246	0.184	0.194	6.93**
	LM dijametar mm LM diameter mm				
X_m	14.21	10.92	14.75	13.38	
SD	3.62	3.83	3.63	3.20	
CV	0.255	0.351	0.246	0.210	1.50
	Vanjski poluprečnik loma r_2 mm External half-diameter at failure r_2 mm				
X_m	3.48	3.59	3.60	3.79	
SD	0.24	0.36	0.16	0.27	
CV	0.07	0.10	0.04	0.07	0.64
	Unutrašnji poluprečnik loma r_1 mm Internal half-diameter at failure r_1 mm				
X_m	2.19	2.41	2.53	2.53	
SD	0.36	0.34	0.14	0.17	
CV	0.16	0.14	0.05	0.07	1.79
	Debljina zida kosti δ mm Thickness of bone wall δ mm				
X_m	1.29	1.18	1.07	1.26	
SD	0.29	0.14	0.16	0.11	
CV	0.22	0.12	0.15	0.09	1.66

X_m - srednja vrijednost, SD- standardna devijacija, CV- koeficijent varijacije

X_m - Mean, SD- standard deviation, CV- coefficient of variation

** Visokosignifikantne razlike između grupa ($p < 0.01$) * Signifikantne razlike između grupa ($p < 0.05$)

** High significant differences among groups ($p < 0.01$) * Significant differences among groups ($p < 0.05$)

Tabela 2. Mehanički parametri desne tibijalne kosti brojlera u zavisnosti odprimjenjenih tretmana ishrane
 Table 2. Mechanical parameters of the right tibia bone in broiler chickens, depending on the applied nutrition treatments

Statističko-varijacioni parametri Statistical-variation parameters	Eksperimentalna grupa Experimental group				Vrijednosti F-testa F- test values
	I	II	III	IV	
	Sila loma F_M N Breaking force F_M N				
X_m	267.20	268.00	277.60	326.40	
SD	19.27	65.00	34.01	82.72	
CV	0.07	0.24	0.12	0.25	1.29

	Moment savijanja M_s Nmm Bending moment M_f Nmm				
X_m	6680	6700	6940	8160	
SD	422	1625	1115	2018	
CV	0.06	0.24	0.16	0.25	0.13
	Maksimalno naprezanje na savijanje σ_{smax} N/mm ² Maximum shear stress σ_{fmax} N/mm ²				
X_m	247.81	236.24	234.10	204.59	
SD	45.99	68.08	54.60	36.65	
CV	0.19	0.29	0.23	0.18	0.61
	Minimalno naprezanje na savijanje σ_{smin} N/mm ² Minimal shear stress σ_{fmin} N/mm ²				
X_m	154.26	157.19	165.45	136.58	
SD	34.72	40.04	44.02	24.99	
CV	0.23	0.25	0.27	0.18	0.59
	Morfometrijski index po Garnu Morphometry index of Garn				
X_m	0.510	0.887	0.876	0.888	
SD	0.411	0.032	0.023	0.036	
CV	0.807	0.037	0.026	0.04	4.13*

X_m - srednja vrijednost, SD- standardna devijacija, CV- koeficijent varijacije

X_m - MEAN, SD- standard deviation, CV- coefficient of variation

** Visokosignifikantne razlike između grupa ($p < 0.01$) * Signifikantne razlike između grupa ($p < 0.05$)

** High significant differences among groups ($p < 0.01$) * Significant differences among groups ($p < 0.05$)

Analizirajući dužinu tibijalne kosti *Tukey-evim* testom je utvrđena visoko statistički značajna ($p < 0.01$) razlika između brojlera iz eksperimentalne grupe I (hranjenih sa dodatkom svinjske masti) i eksperimentalne grupe II (hranjenih sa dodatkom sojinog ulja). Prva grupa brojlera koja je u ishrani imala dodatak svinjske masti je imala veću dužinu tibija kosti 92.78 mm u odnosu na drugu grupu koja je u ishrani imala dodatak sojinog ulja i dužina tibijalne kosti je iznosila 84.33 mm. Takođe, između brojlera iz eksperimentalne grupe I (hranjenih sa dodatkom svinjske masti) i eksperimentalne grupe IV (hranjenih sa dodatkom suncokretovog ulja) je *Tukey-evim* testom utvrđena visoko statistički značajna razlika ($p < 0.01$) u dužini tibija kosti, s tim da su brojleri iz eksperimentalne grupe I hranjene sa dodatkom svinjske masti imali veću dužinu (92.78 mm) u odnosu na one brojlere koji su u ishrani dobijali suncokretovo ulje (dužina tibija kosti 85.11 mm). Analizirajući (AP) dijametar tibijalne kosti *Tukey-evim* testom je utvrđena visoko statistički značajna ($p < 0.01$) razlika u antero-posteriornom dijametru između eksperimentalne grupe I (dodatak hrani svinjske masti) i brojlera druge eksperimentalne grupe (dodatak hrani sojinog ulja). Veći (AP) dijametar su imali brojleri koji su u ishrani imali dodatak svinjske masti (18.50 mm) u odnosu na brojlere koji su u ishrani dobijali sojino ulje (16,50 mm). Za morfometrijski indeks po Garn-u je utvrđena statistički značajna razlika ($p < 0.05$) i u odnosu na primjenjene tretmane ishrane, a *Tukey-evim* testom je utvrđena statistički značajna razlika između prvog i drugog tretmana, prvog i trećeg tretmana i prvog i četvrtog tretmana ishrane. Najmanja vrijednost morfometrijskog indeksa po Garnu je ustanovljena za eksperimentalnu grupu brojlera hranjenih sa dodatkom svinjske masnoće – 0.510, a najveća vrijednost za grupu brojlera hranjenih sa dodatkom suncokretovog ulja – 0.888.

U tabeli 3. prikazani su rezultati hemijskih analiza desne tibijalne kosti za četiri eksperimentalne grupe na ukupni sadržaj pepela, kalcija i fosfora.

Tabela 3. Hemijski parametri desne tibijalne kosti brojlera u zavisnosti od primjenjenih tretmana ishrane
Table 3. Chemical parameters of the right tibia bone in broilers, depending on the applied nutrition treatments

Statističko-varijacioni parametri Statistical-variation parameters	Eksperimentalna grupa Experimental group				Vrijednosti F-testa F- test values
	I	II	III	IV	
	Pepeo % Total ash %				
X_m	58.10	57.35	57.30	53.41	
SD	1.92	0.64	0.56	1.63	
CV	0.03	0.01	0.01	0.03	4.28

		Kalcijum % Calcium %				
X_m	14.34	16.48	16.11	15.18		
SD	2.47	2.23	6.09	1.99		
CV	0.17	0.14	0.38	0.13	0.64	
		Fosfor % Phosfor %				
X_m	8.81	5.42	7.81	9.38		
SD	0.23	0.33	0.08	0.54		
CV	0.03	0.06	0.01	0.06	4.11	

X_m - srednja vrijednost, SD- standardna devijacija, CV- koeficijent varijacije
 X_m - MEAN, SD- standard deviation, CV- coefficient of variation

Statističkom analizom ukupnog sadržaja pepela, kalcija i fosfora nisu utvrđene signifikantne ($p>0.05$) razlike između tretiranih eksperimentalnih grupa.

Iz naših rezultata se može zaključiti da je dodatak animalnih masnoća ishrani brojlera uzrokovao povećanje dužine tibijalne kosti u odnosu na dodatak biljnih masnoća isključujući druge faktore koji se vezuju za kompleksne interakcije genetskog potencijala, jer se radi o istom hibridu, kao i djelovanje okoline (21) obzirom da su uslovi uzgoja bili identični za sve posmatrane grupe brojlera. Pored dužine, utvrđena je visoko statistički značajna ($p<0.01$) razlika u antero-posteriornom dijametru između grupe brojlera koja je imala dodatak svinjske masti u hrani i grupe brojlera koja je imala dodatak sojinog ulja u hrani, te da je dodatak svinjske masnoće u ishrani brojlera uzrokovao povećanje antero-posteriornog dijametra u odnosu na dodatak sojinog ulja. Kako su u eksperimentalnim grupama svi uslovi bili identični sem dodatih 3% različitih izvora masti i ulja, može se zaključiti da je i ovaj morfometrijski pokazatelj (antero-posteriorni dijametar) izazvan specifičnim djelovanjem dodane svinjske masti. Takođe se iz brojnih radova može uočiti uticaj lipida u ishrani na razvoj tkiva kostiju i sastav ćelijskih membrana fosfolipida te uticaj na ćelijsku funkciju kostiju (22,23), ali u našem eksperimentu mi te različite faktore isključujemo jer nisu izazvali ostale promjene čije su vrijednosti statistički značajne. U našem eksperimentu nismo ustanovili statistički značajne razlike u sili loma tibijalne kosti kao što navodi (23), iako su ovi autori u eksperimentu koristili različite vrste masnoća biljnog porijekla (laneno i kukuruzno ulje). Prema istraživanjima Bairda i sar. (23) koji su eksperimentisali sa dodacima različitih udjela n-6 masnih kiselina gdje su kao izvor navedenih upotrebljavali kukuruzno ulje, i n-3 masnih kiselina gdje su kao izvor masnoća uzimali laneno ulje u ishrani ženki Bijelog Leghorna starih 16 nedjelja života, utvrđeno je da nije bilo značajnih razlika unutar grupa ishrane za parametre jačine tibijalne kosti izuzev za kortikalnu tvrdoću ($p<0,01$). Da do promjena fizičkih i mehaničkih parametara tibijalne kosti može doći pri korištenju različitih izvora masnoće pokazuje i istraživanje Marks-a (15), koji je ustanovio da su brojleri hranjeni sa dodatkom hrani sojinog ulja imali veću težinu i jačinu tibijalne kosti u poređenju sa brojlerima koji su hranjeni sa dodatkom hrani ribljeg ulja. Dodatak različitih izvora masnoća u ishrani brojlera u našem eksperimentu nije izazvao statistički značajne promjene u sadržaju pepela kostiju, kao i kalcija i fosfora, što potvrđuju istraživanja (24). Peebles i sar. (24) su tokom ishrane brojlera formulisali osnovne komponentama obroka uz dodatak sojinog brašna sa sadržajem 48 % sirovih proteina i ribljeg brašna sa sadržajem 68 % sirovih proteina uz dodatke svinjske masti u količinama 0, 3 i 7 % u starter smjesu od prvog do desetog dana života, dok je starter smjesa od 11. do 21. dana života brojlera sadržavala sadržaj svinjske masnoće u količinama 3 ili 7 %. Ovakvim eksperimentom je utvrđeno da dodatak svinjske masti u hranu brojlera nije značajno uticao na sadržaj pepela, kalcija i fosfora tibijalne kosti pilića ženskog i muškog spola.

ZAKLJUČAK

Sa sigurnošću se može zaključiti da su animalne masnoće, svinjska mast, goveđi loj koje su u hranu brojlerskih pilića dodane u količini 3% uzrokovale veće dužine desne tibijalne kosti i veći antero-posteriorni dijametar ($p<0.01$) u odnosu na grupe brojlerskih pilića u čiju su ishranu dodane biljne masnoće, sojino ulje, suncokretovo ulje u količini 3%, s obzirom da su isključeni drugi faktori koji bi mogli izazvati promjene, a ti faktori su genetske interakcije, kao i ambijentalni uslovi uzgoja koji su bili potpuno identični. Ova razlika u dužini desne tibijalne kosti i antero-posteriornom dijametru između oglednih grupa uzrokovana je zasićenim masnim kiselinama koje su dominantne u masnoćama animalnog porijekla. Prema našem eksperimentu se može zaključiti da korištene animalne i biljne masnoće u ishrani brojlerskih pilića nisu izazvale statistički značajne promjene ($p>0.05$) u jačini desne tibijalne kosti, ali su izazvale statistički značajne promjene ($p<0.05$) u količini kompaktnog koštanog tkiva što potvrđuje podatak o veličini Garnovog morfometrijskog indeksa. Najveća vrijednost sile loma je utvrđena za brojlere koji su u ishrani imali dodatak suncokretovog ulja, a najmanja vrijednost sile loma je utvrđena za brojlere koji su u ishrani imali dodatak svinjske masti. Grupa brojlera koja je u ishrani imala dodatak svinjske masti pokazala je najmanje vrijednosti morfometrijskog indeksa po Garn-u. Sadržaj kalcija je bio veći kod tibijalnih kostiju brojlera koji su u ishrani imali dodatak biljnih masnoća u odnosu na brojlere koji su u ishrani imali dodatak animalnih masnoća, premda ove razlike nisu statistički značajne ($p>0.05$).

Literatura

1. Watkins, B. A., C--L. Shen, K.G. D. Allen, M. F. Seifert: Dietary (n-3) and (n-6) polyunsaturated and acetalsalic acid alter ex vivo PGE2 biosynthesis, tissue IGF-I levels, and bone morphometry in chicks. *J. Bone Miner. Res.* 11 (1996) 1321-1332.
2. Liu, D., D. M. Denbow: Maternal dietary lipids modify composition of bone ex vivo prostaglandin E2 production in early postnatal Japanese quail. *Poultry Science*, 80 (2001) 1344-1352.
3. Lawson, A. C. and T. J. Czernuszka: Collagen-calcium phosphate composites. *Proc. Inst. Mech. Eng.* 212 (1998) 413-425.
4. Rath, N. C., J. M. Balog, W. E. Huff, G. R. Huff, G. B. Kukarni, J. F. Tierce: Comparative differences in the composition and biomechanical properties of tibia of seven –and seventy-two-week-old male and female broiler breeder chickens. *Poult. Sci.* 78 (1999) 1232-1239.
5. Masse, P. G., C. M. Rimnac, M. Yamauchi, S. P. Coburn, R. B. Rucker, D. S. Howell, A. L. Boskey: Pyridoxine deficiency affects biomechanical properties of chick tibial bone. *Bone*, 18 (1996) 567-574.
6. Atteh, J. O., S. Leeson: Effects of dietary fatty acids and calcium levels on performance and mineral metabolism of broiler chicks. *Poult. Sci.* 62 (1983) 2412-2419.
7. Antonijević, N., D. Vitorović, Z. Pavlovski, N. Milošević, B. Mašić: Uticaj uzrasta na čvrstoću kostiju pilića tovnog tipa, VIII jugoslovensko savjetovanje o problemima kvaliteta mesa i standardizacije, zbornik radova, Osijek, (1985) 169-174.
8. Onyango, E. M., P. Y. Hester, R. Strohshine, O. Adeola: Bone densitometry as an indicator of percentage tibia ash in broiler chicks fed varying dietary calcium and phosphorus levels. *Poult. Sci.* 82 (2003) 1787-1791.
9. Kowin, S. C.: *Bone Mechanics*, (1991) CRS Press, Boca Ratan, New York.
10. Škrabalo, Z., K. Seidl, M. Granić: *Metaboličke bolesti kosti i poremećaji metabolizma kalcija*, (1990) JUMENA, Zagreb.
11. Liu, D., H. P. Veit, H. H. Wilson, D. M. Denbow: Long-term supplementation of various dietary lipids alters bone mineral content, mechanical properties and histological characteristics of Japanese quail. *Poult. Sci.* 82 (2003) 831-839.
12. Potenca, A., A. E. Murakami, J. I. M. Fernandes, M. Matsushita, E. L. Nakagawa: Performance, Abdomina Fat Deposition and Bone Characteristics of broiler Fed Diets Containing Different Lipid Sources. *Brazilian Journal of Poultry Science*, 10 (4) (2008) 239-244.
13. Lara, J. C. L., N. C. Baiao, C. A. L. Aguiar: Efeito de fontes lipidicas adicionadas as dietas sobre o desempenho de frangos de corte. *Arquivo Brasileiro Medicina Veterinaria Zootecnia*, 57 (2005) 792-798.
14. Garcia, E. R. M.: *Influência dos lipídios ração sobre o desenvolvimento osseo e sua composição lipídica em frangos de corte*. PhD thesis, Maringá (PR): Universidade Estadual de Maringá; Spain (2006).
15. Marks, E. L.: *Effect of maternal dietary fats on growth rate and bone development of commercial broilers*. MS Thesis, Virginia Polytechnic Institute of State University, USA (1996).
16. Mašić, B., N. Antonijević, D. Vitorović, Z. Pavlovski, N. Milošević, S. Jastšenjski: Prilog određivanju čvrstoće kostiju pilića. *Peradarstvo*, 8-9 (1985) 19-24.
17. Rašković D.: *Otpornost materijala*, (1990), Naučna knjiga Beograd.
18. Veladžić, M., F. Čaklović: *Instrumentalne metode u biološkoj analizi*, (2001) IK Ljiljan, Sarajevo.
19. Trajković, J., M. Mirić, J. Boras, S. Šiler: *Analize životnih namirnica*, (1983) Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu.
20. Žižić, M., M. Lovrić, D. Pavličić: *Metodi statističke analize*, (2001) Ekonomski fakultet Univerziteta u Beogradu.
21. Liu, D. H., D. M. Denbow: Effects of long term dietary lipids on mature bone mineral content, collagen crosslink, and prostaglandin E2 production in Japanese quail. *Poult. Sci.* 83 (2004) 1876-1883.
22. Mazzuco, H., J. P. McMurtry, A. Y. Kuo, P. Y. Hester: The effect of pre-and postmolt diets high in n-3 fatty acids and molt programs on skeletal integrity and insulin-like growth factor –I of white leghorns. *Poult. Sci.* 84 (2005) 1735-1749.
23. Baird, H. T., D. L. Egget, S. Fullmer: Varying Rations of Omega-6: Omega-3 Fatty Acids on the Pre-and Postmortem Bone Mineral Density, Bone Ash, and Bone Breaking Strenhgth of Laying Chickens. *Poult. Sci.* 87 (2008) 323-328.
24. Peebels, E., J. D. Brake, M. A. Latour: Broiler performance, Yield, and Bone Characterisiccs as Affected by Starter Diet Fat Level. *Appl. Poultry Res.* 6 (1997) 325-330.

THE EFFECTS OF ANIMAL AND VEGETABLE FATS ADDED TO BROILERS NUTRITION ON PHYSICAL-MECHANICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF TIBIA BONES

Suzana Jahić, Mirsad Veladžić, Ifet Šišić, Halid Makić
Biotechnical Faculty, University of Bihać, Bihać, Bosnia and Herzegovina

In this experiment, the Cobb 500 broiler hybrid was used, 240 broilers in total, placed in four separate treatments. Chicken breeding lasted for 42 days. From day one today fifteen, chickens were bred with the initial mixture containing approximately 23 % of proteins. From day sixteen to day 42, they were bred with the final mixture containing approximately 20 % of proteins. In chickens' nutrition, there was increased content of fats by 3 % (treatment I – lard, treatment II – soybean oil, treatment III – tallow, and treatment IV – sunflower oil). After slaughtering, samples of the right tibia bone in broilers were taken and prepared for chemical analysis (total ash, calcium, phosphor). With the analysis of physical parameters we comprised analyses of tibia length, antero-posteriori diameter, lateromedial diameter and external and internal diameter of tibia bones at places of bone fracture, as well as the bending strain analysis. Chemical analysis of tibia bones showed no statistically significant difference ($p>0.05$) among the used treatments. Physical analysis of tibia bones showed statistically high significant difference ($p<0,01$) of tibia length and latero-medial diameter among the used treatments. Results of the breaking force tests ($p>0.05$) are as follows: treatment 1 – 267.20 N; treatment 2 – 268.00 N; treatment 3 – 277.60; treatment 4 – 326.40 N. Results of measurements of the mechanical characteristics (bending moment and shear stress) of the right tibia bone also showed no statistically significant difference ($p>0.05$), but the morphometry index of Garn showed statistically significant difference ($p<0.05$) among the used treatments.

Key words: broilers nutrition, vegetable fats, animal fats, right tibia bone

Rad primljen: 08. 04. 2011.

Rad prihvaćen: 05. 12. 2011.

ОДРЕЂИВАЊЕ КОНЦЕНТРАЦИЈЕ ПОЛИХЛОРОВАНИХ БИФЕНИЛА У ВОДИ ЗА ПИЋЕ НА ПОДРУЧЈУ КОСОВСКО-МИТРОВАЧКОГ ОКРУГА

*Смиљка Милисављевић, Милутин Миросављевић, Десимир Петковић
Факултет техничких наука, Косовска Митровица*

ISSN 2232-755X

UDC 628.1.033:628.16

Stručni rad

У раду су представљени резултати одређивања концентрације полихлорованих бифенила (ПЦБ) у води за пиће на подручју северног Косова и Метохије. Испитивања су вршена у летњем периоду 2010-е године. Анализа резултата за дати временски период показује да су концентрације биле генерално ниже у односу на вредности за максимално дозвољене концентрације ПЦБ-а у води за пиће.

Кључне речи : полихлоровани бифенили, концентрација, вода за пиће

УВОД

Једна од материја која је у жижи интересовања стручњака у области заштите животне средине су полихлоровани бифенили. Разлози за интересовање леже у чињеници да су ПЦБ због својих добрих техничких карактеристика заступљени у производњи великог броја артикала, што значи да су широко присутни у животној средини.

Полихлоровани бифенили су смеша синтетичких органских једињења са истом основном хемијском структуром. Направио их је човек и као нативни се не појављују у природи. Хлоровање бифенила може довести до премештања од 1 до 10 атома водоника и увођења атома хлора на њихово место. Лабораторијски су синтетисани још у XIX веку, а у индустријским размерама су почели да се производе 30-их година прошлог века. Након тога су више деценија широко кориштени у различитим областима привреде, као нпр, код производње: изолационих материјала, адхезивних средстава, пластичних маса, боја и лакова, мазива, уља за хидрауличне уређаје, пестицида, штампарских боја, радних флуида за пренос топлоте и слично. Полихлоровани бифенили су у пракси отпорни на пламен, са високим тачкама паљења, поседују врло ниску електричну проводљивост и високу отпорност на термичку деградацију. Због тих карактеристика су нашли широку примену у диелектричним флуидима у електроенергетским уређајима. Хемијски су стабилни према дејству киселина и база, као и процесима хидролизе и оксидације (1).

Средином 60-тих година прошлог века развијене научне методе омогућиле су откриће да се ПЦБ акумулирају у природи, захваљујући њиховом изузетно ниском степену биодеградабилности. Ова једињења су откривена у свежој води у скоро свим деловима света али такође и у организмима многих животиња. Испитивања су показала да ПЦБ представљају потенцијални ризик за животну средину и здравље животиња и хумане популације (2).

Због своје изузетне токсичности и постојаности у животној средини сврстани су у групу дуготрајних органских загађујућих материја. Током оксидационе деградације, односно сагоревањем полихлорованих бифенила настају још токсичнија једињења – полихлоровани дибензодиоксини (ПХДД) и полихлоровани дибензофуранни (ПХДФ) (3).

Ове карактеристике су главни разлог због кога су ПЦБ-и у жижи интересовања светских и домаћих стручњака из области заштите животне средине.

Полихлоровани бифенили у животној средини се могу наћи услед неконтролисаног одлагања, на комуналним и индустријским депонијама, некомплетног сагоревања као и услед акцидентата при којима долази до директног загађења водотокова. Преко процедних вода ПЦБ са депонија доспевају у земљиште и подземне воде. У животној средини ПЦБ се распростиру ваздухом, водом, живим организмима и на друге начине. Од укупно присутних ПЦБ-а у природи 99% је у води, 0.3% у ваздуху, а остатак је равномерно подељен на седименте, планктоне, рибе и шкољке (4).

Korespondentni autor: Milka Milisavljević, Fakultet tehničkih nauka, Kneza Miloša 7, Kosovska Mitrovica,
e-mail: crusaderyu@yahoo.com

Када се говори о могућим еколошким и здравственим последицама деловања ПЦБ-а разликујемо две врсте онечишћења, хладно и вруће онечишћење. Последице врућег онечишћења су опасније, угрожавају ширу популацију и распрострању се на већу удаљеност и површине. Врућа онечишћења настају у случајевима када се ПЦБ нађу у пожару и када почне њихово неконтролисано горење. Спаљивање индустријског и комуналног отпада у неконтролисаним условима може бити извор онечишћења околине ПЦБ-а и другим високо токсичним супстанцама. Експлозије или прегревања трансформатора и кондензатора узрокују испуштања значајних количина ПЦБ-а у околину одакле се неконтролисано шире, ако се не изврши квалитетна санација (5).

Овакве еколошке катастрофе догодиле су се 1977 (Канада), 1981 (Бигамтон, САД), 1985 (Рејнс, Француска) и 1986 (Вилербан, Француска). Исто тако цурење уља која садрже ПЦБ има катастрофалне последице јер се уље апсорбује у земљишту и тако укључује у промет материја а најчешће свој пут наставља даље кроз ланац исхране. Тако је у Јапану 1986 године дошло до цурења трансформаторског уља и његовог укључивања у ланац исхране преко јестивог уља пиринча узгајаног на контаминираном земљишту (6).

Полихлоровани бифенили су изванредно постојани и растворљиви у липидима, делују штетно на бактерије, рибе, птице и сисаре, док су биљке практично неосетљиве на њихово дејство. Акутна токсичност ПЦБ-а је мала, али због ефекта биоакмулације дуготрајни унос има значајан токсични ефекат. Полихлоровани бифенили у организмима могу доспети путем исхране и коже док је унос ваздухом миноран. Степен експозиције организма деловању ПЦБ-а одређује ефекте по здравље. Акутна изложеност високим концентрацијама ПЦБ-а изазива болове, иритацију очију, промене на кожи, поремећај функције јетре, главобољу, депресију, поремећај имуносистема и слично. Хронични ефекти при изложености ниским концентрацијама изазивају оштећење јетре, репродуктивних и развојних циклуса и врло вероватно рак (7).

Циљ овог рада је да се одреди концентрација ПЦБ-а у води за пиће и утврди да ли прелазе вредности максимално дозвољене концентрације.

МАТЕРИЈАЛ И МЕТОДЕ РАДА

Узорковање је вршено на локалитетима северног Косова и Метохије, у летњем периоду, у јуну и августу током 2010-е године. Анализама су обухваћени централни водоводи (Косовска Митровица, Лепосавић), локални водоводи (Лешак, Бањска, Сочаница, Грабовоца), бунари (Србовац, Рударе) и јавне чесме (Звечан). Све локације обухваћене испитивањем се активно користе у јавном снабдевању становништва водом.

Садржај ПЦБ-а у води за пиће одређен је гасно-хроматографски-масено-спектрофотометријски екстракцијом са метилен-хлоридом. Ова метода обухвата одређивање различитих ПЦБ-а. Екстрахују се из воде и пречишћавају стандардном техником на колони флорисила и раздвајају на микроколони од силика гела. Идентификација се врши на основу података добијених гасном хроматографијом, а детекција и мерење применом масеног детектора. Органохлорни пестициди и друга халогена једињења сметају одређивању ПЦБ-а (8).

Директива ЕУ као и Правилник о хигијенској исправности воде за пиће дозвољавају само 0,5µg/L ПЦБ-а у води за пиће у односу на одабране конгенере (9).

Анализа узорака је урађена у лабораторији Завода за јавно здравље у Косовској Митровици .

РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

Добијени резултати су приказани у табелама од 1 до 3, као и вредност за максимално дозвољену концентрацију ПЦБ-а у води за пиће.

У табели 1 наведени су резултати воде за пиће за централни водовод у Косовској Митровици и Лепосавићу.

Табела 1. Резултати анализе воде за пиће (централни водовод)
Table 1. The results of drinking water analysis (central water supply system)

	Јед. Unit of measurement	Косовска Митровица Kosovska Mitrovica		Лепосавић Leposavić		МДК minimum amount allowed
		VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	
Датум Date	мес-год. Month-year					
ПЦБ PCBs	µg/L					0.5
2 Хлорбифенил chlorinated biphenyls	µg/L	0.18	0.2		0.36	
3,3 Дихлорбифенил dichlorobiphenyl						

2,2,5 Трихлорбифенил trichlorobiphenyl		0.01	0.02	0.02	0.09	
2,2',4,4,' Тетрахлорбифенил tetrachlorobiphenyl		0.03		0.02	0.03	
2,3',4,5',6 Пентахлорбифенил pentachlorobiphenyl		0.01		0.01		
2,2',3,3',6,6' Хексахлорбифенил hexachlorobiphenyl		0.01		0.01		
2,2',3,4',5,5',6 Хептахлорбифенил heptachlorobiphenyl						
2,2',3,3',4,4',5,5' Октахлорбифенил octachlorobiphenyl				0.01		
2,2',3,3',4,4',5,5',6 Нанохлорбифенил nonachlorobiphenyl		0.0			0.01	
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' Декахлорбифенил decachlorobiphenyl		0.0	0.0	0.0		

Добијени резултати показују да су концентрације ПЦБ-а испод вредности од 0.5 µg/L што се може сматрати веома охрабрујућом чињеницом с обзиром на ситуацију на терену.

У табели 2 наведени су резултати за локалне водоводе у Лешку, Бањској, Сочаници и Грабовцу.

Табела 2. Резултати анализе воде за пиће (локални водоводи)
Table 2. The results of drinking water analysis (local water supply systems)

	Јед. Unit of measure	Лешак Lešak		Бањска Banjska		Сочаница Sočanica		Грабовцац Grabovac		МДК Min. amount allowed
		VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	
Датум Date	мес-год. Month- year									
ПЦБ PCBs	µg/L									0.5
2 Хлорбифенил chlorinated biphenyls	µg/L		0.046		0.067	0.056	0.0306	0.068	0.021	
3,3 Дихлорбифенил dichlorobiphenyl		0.295	0.046			0.0176	0.3981	0.2354		
2,2,5 Трихлорбифенил trichlorobiphenyl		0.005		0.033	0.045	0.0175		0.0259	0.021	
2,2',4,4,' Тетрахлорбифенил tetrachlorobiphenyl		0.006	0.107	0.024	0.032	0.0112		0.0174	0.02	
2,3',4,5',6 Пентахлорбифенил pentachlorobiphenyl		0.036		0.011	0.033	0.006		0.091		
2,2',3,3',6,6' Хексахлорбифенил hexachlorobiphenyl			0.054	0.013	0.028	0.058	0.0057	0.01		
2,2',3,4',5,5',6 Хептахлорбифенил heptachlorobiphenyl		0.031								

2,2',3,3',4,4',5,5' Октахлорбифенил octachlorobiphenyl						0.049				
2,2',3,3',4,4',5,5',6 Нанохлорбифенил nonachlorobiphenyl		0.002								
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' Декахлорбифенил decachlorobiphenyl			0.0004	0.0078	0.007		0.032	0.001	0.013	

Добијени резултати за концентрације ПЦБ-а у локалним водоводима показују да су оне такође ниже од вредности за МДК.

У табели 3 наведени су резултати концентрација ПЦБ-а у води за бунаре и јавне чесме.

Табела 3. Резултати анализе воде за пиће (бунари и јавне чесме)
Table 3. The results of drinking water analysis (wells and public taps)

Датум Date	Јед. Unit of measure	Србовац бунар Srbovac well		Рударе бунар Rudare well		Звечан "Поток" Zvečan "Potok"		Звечан "Гвоздићи" Zvečan "Gvozdići"		МДК min. amou nt allow ed
		VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	VI 2010	VIII 2010	
ПЦБ PCBs	µg/L									0.5
2 Хлорбифенил chlorinated biphenyls	µg/L	0.56	0.03	0.138	0.247				0.016	
3,3 Дихлорбифенил dichlorobiphenyl		0.017	0.398	0.017		0.4721	0.015	0.016	0.381	
2,2,5 Трихлорбифенил trichlorobiphenyl		0.017		0.013	0.013		0.026	0.028		
2,2',4,4' Тетрахлоробифенил tetrachlorobiphenyl		0.013						0.0104		
2,3',4,5',6 Пентахлоробифенил pentachlorobiphenyl		0.006		0.022	0.001		0.076	0.0104		
2,2',3,3',6,6' Хексахлоробифенил hexachlorobiphenyl		0.058	0.057	0.015	0.008	0.018	0.056	0.037		
2,2',3,4',5,5',6 Хептахлоробифенил heptachlorobiphenyl				0.018			0.002			
2,2',3,3',4,4',5,5' Октахлоробифенил octachlorobiphenyl		0.004		0.003			0.0005	0.0014		
2,2',3,3',4,4',5,5',6 Нанохлорбифенил nonachlorobiphenyl				0.001	0.003					
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6' Декахлоробифенил decachlorobiphenyl			0.037		0.003	0.0115	0.009	0.0205		

Добијени резултати показују да су концентрације ПЦБ-а на свим чесмама и бунарима мање од вредности за МДК.

Одређивање концентрације ПЦБ-а у води за пиће на територији северног Косова и Метохије услед недостатка адекватне опреме у задњој деценији није вршено, без обзира шо су услови на терену такви да ове анализе

представљају битан фактор при одређивању исправности воде. Одлагање отпада у региону Косовске Митровице у великој мери врши се на дивљим депонијама које се налазе у близини насељених места. Поред тога, корито реке Ибар и корита канала и потока закрчена су отпадом. Услед преоптерећења електричне мреже у зимском периоду долази до експлозија и прегревања трансформатора и кондензатора без икаквих мера санације ових акцидената. Све су то предуслови да се концентрација ПЦБ-а у води за пиће повећа.

ЗАКЉУЧАК

Добијени резултати показују да су концентрације ПЦБ-а у границама које су испод вредности за МДК у води за пиће. Без обзира на ту позитивну чињеницу, ако се не изврше потребне промене на терену, ситуација би могла бити другачија пошто ПЦБ преко процедурних вода могу доспети у подземне воде, а самим тим и до језера Газиводе које је извор снабдевања водом за пиће за регион северног Косова.

Литература

1. Веселиновић, Д., И. Гржетић, Ш. Ђармати, Д. Марковић: Физичко-хемијски основи заштите животне средине – Стања и процеси у животној средини, Факултет за физичку хемију, Београд, (1995) стр.304-306.
2. Стојанов, В., Полихлоровани бифенили. ECOLOGICA 15 (2008), 269-272.
3. Марковић, Д., Ш. Ђармати, И. Гржетић, Д. Веселиновић: Физичко-хемијски основи заштите животне средине - Извори загађивања, последице и заштита, Факултет за физичку хемију, Београд, (1996) стр. 208-210.
4. Чарапина, Х., А. Јововић, М. Соврлић, Д. Антоновић, В. Павићевић, С. Лекић, В. Чудић, Љ. Спасић, М. Кубуровић, М. Илић, М. Станојевић, Д. Радић: Технички приручник за поступање са материјама загађеним полихлорбифенилима (ПЦБ), Београд, (2003) стр. 28-34.
5. АПО. д.о.о. Загреб, Инвентар полихлорираних бифенила (ПЦБ-а) у Републици Хрватској, Загреб, (2003) стр. 12-15.
6. Гавранчић, С., Д. Скала: Полихлоровани бифенили – особине, примена и технологија разградње. Хем. инд. **54** (2) (2000), 53-63.
7. Милошевић, М., С. Виторовић: Основи токсикологије, Научна књига, Београд, (1985) стр. 15-18.
8. Вода за пиће – Стандардне методе за испитивање хигијенске исправности, Савезни завод за здравствену заштиту, НИП Привредни преглед, Београд 1990.
9. Правилник о хигијенској исправности воде за пиће, Службени Лист СРЈ 42/98.

Овај рад је реализован у оквиру пројекта "Истраживање климатских промена на животну средину: праћење утицаја, адаптација и ублажавања" (43007) који финансира Министарство за просвету и науку Републике Србије у оквиру програма Интегрисаних и интердисциплинарних истраживања за период 2011-2014. године.

DETERMINATION OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS CONCENTRATION IN DRINKING WATER IN KOSOVSKA MITROVICA DISTRICT

*Smiljka Milisavljevic, Milutin Milosavljević, Desimir Petković
Faculty of Engineering, Kosovska Mitrovica, Serbia*

Abstract: *This paper presents the results of determining the concentration of polychlorinated biphenyls (PCBs) in drinking water in the area of northern Kosovo and Metohija. Tests were conducted in the summer 2010. Analysis of the results for the given period shows that the concentrations were generally lower than the values for the maximum allowable concentration of PCBs in drinking water.*

Key words: *polychlorinated biphenyls, concentration, drinking water*

Рад примљен: 02. 06. 2011.

Рад прихваћен: 16. 06. 2011.

UPUTSTVO AUTORIMA

1. Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa RS objavljuje radove koji podliježu recenziji i svrstavaju se u sljedeće kategorije:

- originalni naučni radovi
- kratka saopštenja
- prethodna saopštenja
- pregledni radovi
- stručni radovi
- izlaganja sa naučnih skupova

Autori predlažu kategoriju svojih radova, ali konačnu odluku o tome donosi Uredništvo na osnovu mišljenja recenzenata.

Originalni naučni radovi sadrže rezultate izvornih istraživanja. Naučne informacije u radu moraju biti obrađene i izložene tako da se mogu eksperimenti ponoviti i provjeriti analize i zaključci na kojima se rezultati zasnivaju.

Kratka saopštenja sadrže rezultate kratkih ali završenih istraživanja ili opise izvornih laboratorijskih tehnika. (metoda, aparata itd)

Prethodno saopštenje sadrži naučne rezultate čiji karakter zahtijeva hitno objavljivanje, ali ne mora da omogućiti provjeru i ponavljanje iznesenih rezultata.

Pregledni rad predstavlja cjelovit pregled nekog područja ili problema na osnovu već publikovanih materijala koji je u pregledu sakupljen, analiziran i raspravljen

Stručni rad predstavlja koristan prilog iz područja struke, a čija problematika nije vezana za izvorna istraživanja. Stručni rad se odnosi na provjeru ili reprodukciju poznatih istraživanja i predstavlja koristan materijal u smislu širenja znanja i prilagođavanja izvornih istraživanja potrebama nauke i prakse.

Kategorizacija naučnih i stručnih radova data je prema preporukama UNESCO-a

Radovi svrstani u ove kategorije podliježu ocjenjivanju dvaju recenzenata. Recenzije su dvosmjerno anonimne, odnosno recenzentima se ne otkriva identitet autora i obratno. Rad će se objaviti jedino na osnovu pozitivnih recenzija, o čemu će Uredništvo obavjestiti autora. Recenzenti se biraju među stručnjacima u neposrednom području istraživanja na koja se odnosi rad predložen za objavljivanje. U pravilu recenzent ne može biti autorov saradnik niti pretpostavljeni.

2. Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa RS objavljuje radove koji ne podliježu recenziji:

- mišljenja i komentari
- prikazi i saopštenja iz prakse u obliku dopisa ili prevoda stranih članaka
-

3. Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa RS može uključivati dodatke sa kongresa, savjetovanja ili simpozijuma.

4. Autor je u potpunosti odgovoran za sadržaj rada. Uredništvo pretpostavlja da su autori prije podnošenja rada regulisali pitanje objavljivanja sadržaja rada saglasno pravilima ustanove ili preduzeća u kojem rade.

5. Brzina kojom će se rad objaviti zavisice o tome koliko rukopis (tekst) odgovara uputama.

Radovi koji zahtijevaju veće prepravke ili dopune biće vraćeni autoru na preradu prije recenzije.

UPUTSTVO ZA PISANJE RADOVA

1. Rad se dostavlja Uredništvu časopisa elektronski (e-mailom ili na CD-u poštom) s tekstom pripremljenim isključivo pomoću programa za obradu teksta Microsoft Word.
2. Ukoliko se rad šalje poštom, ispis rada zajedno sa CD-om poslati na adresu: Uredništvo "**Glasnika hemičara, tehnologa i ekologa RS**" Tehnološki fakultet, Vojvode Stepe Stepanovića 73, 51000 Banjaluka.
3. Rad treba da ima najviše 10 strana i da sadrži sljedeće dijelove na jednom od jezika Bosne i Hercegovine ili na nekom od priznatih evropskih jezika: **naslov, spisak autora i ustanova, sažetak, uvod, materijal i metode rada, rezultati i diskusija, zaključak, literatura, naslov na engleskom jeziku, spisak autora i rezime na engleskom jeziku.**
4. Naslov rada pisati centrirano i velikim slovima (Times New Roman, 14 pt, bold, Caps Lock), autore pisati centrirano bez titule i sa nazivom ustanove (Times New Roman, 10 pt, normal). Podnaslove pisati centrirano, (Times New Roman, 12 pt, bold). Ostale dijelove rada treba pisati sa obostranim ravnanjem redova (Times New Roman, 12 pt), jednostranim proredom sa jednim praznim redom iznad, između podnaslova i između pasusa, sa marginama od 2.54 cm (1"). Početak pasusa kucati od početka reda.
5. Sažetak treba da ima 100-250 riječi, a stoji između zaglavlja rada (koji čini naslov rada, i podaci o autorima) i ključnih riječi, nakon kojih slijedi tekst rada.
6. Ukoliko je rad napisan na maternjem jeziku, sažetak na engleskom jeziku se daje u proširenom obliku, kao tzv. rezime i treba da sadrži do 500 riječi.
7. Tabele uraditi u WORD-u, a grafike u EXCEL-u izuzev posebnih slučajeva kada to tehnički nije moguće, i treba da budu jasne, što jednostavnije i pregledne. Naslov, zaglavlja (tekst) i podtekst u tabelama i grafikama treba da budu napisani fontom Times New Roman – normal, Font Size 10 pt. Tabele se stavljaju na određeno mjesto u tekstu. Tabele ne bi smjele sadržavati više od deset okomitih kolona i više od petnaest vodoravnih redova. Ukoliko autor ocjenjuje da podatke mora prikazati u većem broju kolona i redova, potrebno je sadržaj tabele podijeliti u dvije ili više manjih tabela ili je dostaviti u posebnom prilogu. Moraju se izraditi prema kompjutorskom predlošku (Insert Table), a ne pomoću razmaka, tački i tabulatora.
8. Jednačine pisati u grafičkom editoru za jednačine, isključivo u Microsoft Equation i postaviti je na početak teksta. Na desnom rubu teksta, u redu na kojem je pisana jednačina, u zagradi treba naznačiti njen broj, počevši od broja 1.
9. Fotografije moraju biti pripremljene za crno-bijelu štampu tj. ako je izvorna slika u bojama koje se u crno bijeloj štampi ne razlikuju, boje se moraju zamijeniti "rasterom" tj. različitim grafičkim znakovima koje je potrebno objasniti u legendi. U slike se unosi samo najnužniji tekst potreban za razumijevanje kao što su mjerne varijable s njihovim dimenzijama, kratko objašnjenje na krivuljama i sl. Ostalo se navodi u legendi ispod slike. Maksimalna veličina slike je 13 cm x 17 cm.
Fotografije, crteže, sheme (izvorni format faila - TIF, JPG sa 300 dpi, ili vektorski format sa slovima pretvorenim u krive – CDR) i grafikone, osim u tekstu na predviđenom mjestu, dati i u posebnom prilogu.
10. Radi uspješnog uključivanja radova objavljenim na jednom od jezika Bosne i Hercegovine u međunarodne informacione tokove, dijelove rukopisa treba pisati na jeziku autora i na engleskom jeziku, i to: tekst u tablicama, slikama, dijagramima i crtežima, njihove naslove i oznake.
11. Pri slanju rada navesti i punu službenu adresu, telefon i e-mail svih autora i naglasiti autora s kojim će Uredništvo saradivati. Ove obavjesti priložiti na posebnom listu.
12. Eksperimentalna tehnika i uređaji opisuju se detaljno samo onda ako znatno odstupaju od opisa već objavljenih u literaturi. Ukoliko su tehnike i uređaji poznati navodi se samo izvor potrebnih obavjesti.
13. Simbole fizičkih veličina treba pisati kurzivom (Times New Roman, 12 pt. – italik), a mjerne jedinice uspravnim slovima, npr. V , m , p , t , T , ali m^3 , kg, Pa, $^{\circ}C$, K.
14. Veličine i mjerne jedinice se moraju upotrebljavati u skladu sa Međunarodnim sistemom jedinica (SI).
15. Literaturne citate numerisati onim redom kojim se pojavljuju u tekstu. Citati se u tekstu označavaju arapskim brojevima u zagradi (). Kratice za časopise moraju biti strogo u skladu sa kraticama kako ih navodi Chemical Abstract. Literaturu treba citirati na sljedeći način:

Primjer citiranja naučnog časopisa:

Moreno, S., T. Scheyer, C.S. Romano, A.A. Vojnov: Antioxidant and antimicrobial activities of rosemary extracts linked to their polyphenol composition. Free Radical Research, **40** (2) (2006) 223–231.

Primjer citiranja knjige:

Banks, W., and C.T. Greenwood: Starch and its Components, Edinburgh University Press, Edinburgh (1975) p. 98.

Primjer citiranja poglavlja u knjizi:

Fogarty, W. and C. Kelly: Pectic enzymes, in Microbial Enzyme and Biotechnology. Eds. Fogarty, W. Applied Science Publishers, London (1983) pp. 131-182.

Primjer citiranja rada u zborniku:

Žabić, M., i Z. Kukrić: : Inhibicija aktivnosti tripsina ferocenom i njegovim derivatima, VIII Savjetovanje hemičara i tehnologa Republike Srpske, zbornik radova, Banjaluka, 27. i 28. novembar 2008., str. 75-84.

Primjer citiranja magistarskih radova i disertacija:

Petrović, R.: Dehidracija etera na mordenitnim katalizatorima. Magistrski rad, Univerzitet u Banjaluci, Tehnološki fakultet, Banja Luka, 2001.

Primjer citiranja patenta:

Ehrenfreund J.: (Ciba Geigy A.–G.): Eur.Pat.Appl. 22748, 21 Jan (1981) 7078

Primjer citiranja web stranice:

Environment Agency: Leachte Treatment (Online). Dostupno na:
<http://www.environment-agency.gov.uk/business/sectors/37063.aspx>
(19. 09. 2011.)

Obavezno navesti datum citiranog podatka

Neobjavljeni rezultati:

Citiraju se sa jednim od sljedećih komentara "u štampi"; "neobjavljen rad"; "lična komunikacija"

Radovi, koji nisu napisani striktno po ovom uputstvu, neće biti prihvaćeni za štampu!

ANALITIČKA OBRADA ČLANAKA IZ PRETHODNOG BROJA

Bibliografija članaka (Glasnik hemičara, tehnologa... God. 2011, br. 5)

AKTIVNOSTI enzima B-Glukoronidaze i
alkalne fosfatze u urinu pacijenta tretiranih
cefaleksinom / Tanja Vujić, S. Uletilović, J.
Predojević, B. Davidović-Plavšić, Ž.
Saničanin.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa
Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3,
br. 5 (2011), str. 1-4.

616.633.963.1:577.15
COBISS.BH-ID 2171928 1

ANTIOKSIDATIVNO i antimikrobno djelovanje
etanolnog ekstrakta podbjela (tussilago
farfara L.) / Zoran Kukrić, Lj.
Topalić-Trivunović, S. Matoš, S. Pavličić.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa
Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3,
br. 5 (2011), str. 19-27.

581.4:579.61
COBISS.BH-ID 2173464 2

DETERMINATION of the Nickel content in the
Kidney from pigs produced in Vojvodina /
Vladimir Tomović, Ljiljana Petrović, Mila
Tomović, Žarko Kevrešan, Natalija Džinić,
Marija Jokanović.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa
Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3,
br. 5 (2011), str. 51-55.

619:615.371(497.113)
COBISS.BH-ID 2174744 3

IVKOVIĆ, Sonja
Rentgenska kristalna struktura
metanol-dinitro(3-hidroksi-5-hidroksimetil-2-m
etil-4-piridinkarboksialdehid-sem ikarbazon-K
N, O) Bakar(II) / Sonja Ivković, V. Jevtović.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa
Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3,
br. 5 (2011), str. 11-17.

541.2:548.2/.5
COBISS.BH-ID 2173208 4

JEDNA konstrukcija dijagrama primenjena na primeru iz hemijskog inženjerstva / Vladan Mičić, B. Pejović, R. Macura, V. Aleksić.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3, br. 5 (2011), str. 29-33.

541.1:66.087
COBISS.BH-ID 2173720 5

MALINOVIĆ, Borislav
Ekonomska analiza postrojenja za proizvodnju biodizela / Borislav Malinović, Milorad Maksimović, Jovo Mandić.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3, br. 5 (2011), str. 35-44.

662.758+662.753.4
COBISS.BH-ID 2173976 6

METALI kao inhibitori biodegradacije organskih materija u vodi / Ljiljana Vukić, Biljana Bajić, Jasna Vinakijević, Zoran Kukrić, Ljiljana Topalić-Trivunović.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3, br. 5 (2011), str. 63-69.

628.193.033:669
COBISS.BH-ID 2175256 7

PRIMENA metode frakcione ekstrakcije za određivanje različitih oblika vezivanja urana u vodi za piće / Rajković Miloš, Mirjana Stojanović, Dragan Tošković, Dušan Stanojević.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3, br. 5 (2011), str. 57-62.

628.1.033:543.3
COBISS.BH-ID 2175000 8

PROMJENE hemijskog sastava i mikrobiološki status fermentisane kobasice(čajna kobasica) / Snježana Mandić, Asima Davidović, Ljiljana Topalić-Trivunović, Branka Topić, Aleksandar Savić, Snježana Matoš, Sandra Stojković, Goran Vučić.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3, br. 5 (2011), str. 45-49.

637.532.07
COBISS.BH-ID 2174488 9

FLUOROIMETRIJSKO određivanje askorbinske
kiseline sa O-fenilendiaminom / Amira
Čopra-Janićijević, E. Softić, A. Topčagić, L.
Klepo, A. Hasković, I. Tahirović.

U: Glasnik hemičara, tehnologa i ekologa
Republike Srpske. - ISSN 1840-054X. - God. 3,
br. 5 (2011), str. 5-10.

547.475.2

COBISS.BH-ID 2172952

10

ИМЕНСКИ РЕГИСТАР

Aleksić, Vojislav (аутор) 5
Bajić, Biljana (аутор) 7
Vindakijević, Jasna (аутор) 7
Бујић, Тања (аутор) 1
Vukić, Ljiljana (аутор) 7
Vučić, Goran (аутор) 9
Davidović, Asima (аутор) 9
Давидовић-Плавшић, Биљана (аутор) 1
Ivković, Sonja 4
Jevtović, V. (аутор) 4
Jokanović, Marija (аутор) 3
Kevrešan, Žarko (аутор) 3
Klepo, Lejla (аутор) 10
Kukrić, Zoran (аутор) 2, 7
Maksimović, Milorad (аутор) 6
Malinović, Borislav 6
Mandić, Jovo (аутор) 6
Mandić, Snježana (аутор) 9
Matoš, Snježana (аутор) 2, 9
Macura, Radmila (аутор) 5
Mičić, Vladan (аутор) 5
Munjić, Nenad (аутор) 5
Pavičić, Svjetlana (аутор) 2
Pejović, Branko (аутор) 5
Petrović, Ljiljana (аутор) 3
Предојевић-Самарџић, Јелица (аутор) 1
Rajković, Miloš (аутор) 8
Savić, Aleksandar (аутор) 9
Саничанин, Живко (аутор) 1
Softić, Emin (аутор) 10
Stanojević, Dušan (аутор) 8
Stojanović, Mirjana (аутор) 8
Stojković, Sandra (аутор) 9
Tahirović, Ismet (аутор) 10
Tomović, Vladimir (аутор) 3
Tomović, Mila (аутор) 3
Topalić-Trivunović, Ljiljana (аутор) 2, 7, 9
Торић, Бранка (аутор) 9
Topčagić, Anela (аутор) 10
Tošković, Dragan (аутор) 8
Улетиловић, Сњежана (аутор) 1
Hasković, Alisa (аутор) 10
Čopra-Janićijević, Amira (аутор) 10
Džinić, Natalija (аутор) 3