



Институт за хемија
Природно-математички факултет
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“
Скопје



Ивона Софрониевска

**ВОВЕДУВАЊЕ И ОПТИМИЗАЦИЈА НА МЕТОДИ ЗА АНАЛИЗА
НА ИСПАРЛИВИ И ПОЛУИСПАРЛИВИ ОРГАНСКИ
СОЕДИНЕНИЈА ВО ВОЗДУХ**

– магистерска работа –

Скопје, 2023

Ментор:

Проф. д-р Марина Стефова,
Институт за хемија,
Природно-математички факултет
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Членови на комисијата:

Проф. д-р Јане Богданов,
Институт за хемија,
Природно-математички факултет
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Проф. д-р Јасмина Петреска Станоева,
Институт за хемија,
Природно-математички факултет
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Проф. д-р Марина Стефова
Институт за хемија,
Природно-математички факултет
Универзитет „Св. Кирил и Методиј“, Скопје

Датум на одбраната: _____

Датум на промоција: _____

Изразувам голема благодарност до мојот ментор, проф. д-р Марина Стефова за големата стручна помош од оформувањето на идејата за иницијатива, ја сè до самојто финализирање, за бројните совети, предлози и сугестии, како и за безрезервната поддршка и доверба во мене.

Посебна благодарност им изразувам на проф. д-р Јасмина Петреска Сианоева и проф. д-р Јане Богданов за времето кое то одделија, нивната поддршка, укажаната помош, конструктивните забелешки, корисните предлози и совети во процесот на изработката на оваа магистерска работа.

Отромна благодарност до Македонско еколошко друштво за одделениот тим во рамките на програмата за поддршка на млади еколози „д-р Љуичо Меловски“ за проектот „Развивање и примена на методи за следење на испарливи и полупарливи органски соединенија во воздухот во Скопје“ без чија поддршка ова истражување ќе беше тешко да се спроведе.

Голема благодарност изразувам и до моите колеги и пријатели кои веруваа во мене и се тордееја со мојот досеташен успех.

И конечно, најголема благодарност до моето семејство, особено до моите родители Љуиче и Снежана, мојот брат Бојан и мојата сестра Ана кои секогаш беа тука покрај мене, за нивната немерна поддршка, поддршка, помош, љубов и разбирање во текот на целиот мој живот, а особено на иницијативата до осигурувањето на осаканата цел- изработката и одбраната на оваа магистерска работа.

Содржина

| | |
|--|----|
| АПСТРАКТ | 1 |
| ABSTRACT | 2 |
| СПИСОК НА КРАТЕНКИ | 3 |
| 1. ВОВЕД | 5 |
| 2. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ..... | 10 |
| 2.1 Земање на примерок..... | 10 |
| 2.1.1 Активно земање примерок | 11 |
| 2.1.2 Пасивно земање примерок..... | 14 |
| 2.2 Третман на примерокот | 17 |
| 2.2.1 Полуиспарливи органски соединенија | 17 |
| 2.2.2 Испарливи органски соединенија | 19 |
| 2.3 Техники за анализа..... | 21 |
| 2.3.1 Полуиспарливи органски соединенија | 21 |
| 2.3.2 Испарливи органски соединенија | 22 |
| 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ | 24 |
| 3.1 Растворувачи и реагенси..... | 24 |
| 3.1.1 Испарливи органски соединенија | 24 |
| 3.1.2 Полуиспарливи органски соединенија | 24 |
| 3.2 Апаратура и услови..... | 34 |
| 3.3 Земање проба | 35 |
| 3.3.1 Испитување на ефикасноста на различни адсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија | 35 |
| 3.3.2 Мониторинг на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во воздух..... | 37 |
| 3.4 Екстракција на задржаните соединенија на адсорбентите | 40 |
| 3.5 Анализа со гасна хроматографија..... | 41 |
| 4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА | 43 |
| 4.1 Оптимизација на хроматографскиот метод за анализа на испарливи органски соединенија..... | 43 |
| 4.1.1 Повторливост на ретенционото време и површината под пикот..... | 44 |
| 4.1.2 Начини на квантификација..... | 45 |
| 4.1.3 Линеарност..... | 47 |
| 4.1.4 Споредба на двата начини на квантификација | 52 |
| 4.1.5 Граница на детекција (LOD) и граница на квантификација (LOQ)..... | 57 |
| 4.2 Оптимизација на постапката за подготовка на примерокот и параметрите за анализа на испарливи органски соединенија | 58 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 4.2.1 | Избор на внатрешен стандард | 59 |
| 4.2.2 | Екстракција на задржаните соединенија од атсорбентот | 59 |
| 4.2.3 | Време на изложеност на атсорбентот на амбиентален воздух..... | 61 |
| 4.2.4 | Чистење на Radiello атсорбентите и повторна употреба | 68 |
| 4.3 | Оптимизација на хроматографскиот метод за анализа на полуиспарливи органски соединенија..... | 71 |
| 4.3.1 | Повторливост на ретенционото време и површината под пикот..... | 72 |
| 4.3.2 | Линеарност..... | 73 |
| 4.3.3 | Начини на квантификација..... | 81 |
| 4.3.4 | Граница на детекција (LOD) и граница на квантификација (LOQ)..... | 83 |
| 4.4 | Испитување на ефикасноста на различни атсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија | 84 |
| 4.4.1 | Земање примерок од органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили на PUF атсорбенти | 84 |
| 4.4.2 | Земање примерок од органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили на Radiello атсорбенти | 90 |
| 4.4.3 | Земање примерок од испарливи органски соединенија на Radiello атсорбенти .. | 95 |
| 4.5 | Мониторинг на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во Скопје | 95 |
| 4.5.1 | Испарливи органски соединенија | 95 |
| 4.5.2 | Полуиспарливи органски соединенија | 102 |
| 5. | ЗАКЛУЧОК..... | 105 |
| | ЛИТЕРАТУРА..... | 107 |

АПСТРАКТ

Емисијата на испарливи органски соединенија (анг. volatile organic compounds, VOCs) и полуиспарливи органски соединенија (анг. semi-volatile organic compounds, SVOCs) доведува до значително намалување на квалитетот на воздухот во многу региони во светот и има негативно влијание врз климата, човечкото здравје и биосферата. Поради тоа, проучувањето на загадувањето на воздухот со овие соединенија е важен почетен чекор за креирање на одржлива програма за мониторинг и подобрување на квалитетот на воздухот. Целта на ова истражување е оптимизација на методи за анализа на испарливи органски соединенија, органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили во воздух и нивна примена за мониторинг во воздухот во Скопје, Р. Македонија. Користени се два типа на адсорбенти: Radiello® (активен јаглен) и полиуретанска пена (анг. polyurethane foam, PUF). Десорпцијата на задржаните соединенија е со екстракција со растворувач (дихлорометан и смеса од диетил етер и хексан). Оптимизиран е GC-MS метод за сепарација на испарливи органски соединенија со анизол како внатрешен стандард за семиквантитативна анализа. За полуиспарливи органски соединенија е користен GC-ECD метод со квантитативно определување со 2,2',4,4',6,6'-хексахлоробифенил (PCB 155) како внатрешен стандард.

Испарливи органски соединенија се земени со Radiello® адсорбенти по пат на пасивна дифузија на пет локации во Скопје во десет последователни месеци. Идентификувани и семиквантитативно определени се повеќе од 65 соединенија. Најголем дел од нив може да се припишат на емисијата од горивата за транспорт и нивните деривати како BTEX (бензен, толуен, етилбензен и ксилени) и алкани (*n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан и *n*-тетрадекан). Во многу примероци се детектирани терпени (α -пинен, β -пинен и лимонен) кои може да потекнуваат од природни извори, отпад или средства за чистење. Процентите концентрации на детектираните соединенија се под референтните концентрации кои предизвикуваат критични ефекти установени од ЕРА, но треба постојано да се следат.

Со примена на пасивно земање примерок на PUF во периодот од септември 2021 до октомври 2022 се детектирани вкупно 25 соединенија од групите на органохлорни пестициди (OCPs) и полихлорирани бифенили (PCBs). Процентите концентрации се највисоки за изомерите на хексахлороциклохексан, HCH (α -HCH, β -HCH и γ -HCH), кои се пониски од максималната прифатлива концентрација на токсикант (анг. Maximum acceptable toxicant concentration, MATC) освен концентрацијата на α -HCH (а со тоа и на вкупните HCH) во декември 2021, јануари, април, мај, јуни, јули и август 2022 која е повисока од граничната вредност. Процентите концентрации на другите органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили се пониски од граничните вредности во текот на целиот период на мониторинг.

Долгорочната цел е да се воспостават ефикасни, точни и осетливи методи за мониторинг на концентрациите на VOCs и SVOCs во текот на целата година со цел да се откријат изворите на амбиентално загадување во урбаните средини и да се планираат контролни мерки за нивно намалување.

Клучни зборови: Полуиспарливи органски соединенија, испарливи органски соединенија, воздух, гасна хроматографија, пасивно земање примерок, внатрешен стандард

INTRODUCTION AND OPTIMIZATION OF METHODS FOR ANALYSIS OF VOLATILE AND SEMI-VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS IN AIR

ABSTRACT

Emission of volatile (VOCs) and semi-volatile organic compounds (SVOCs) leads to a significant decrease in air quality in many regions around the world and has a negative impact on climate change, human health and the biosphere. Therefore, studying air pollution by these compounds is an important initial step in creating a sustainable monitoring program and improving air quality. The goal of this research was optimization of methods for analysis of volatile organic compounds, organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air and their application for air monitoring in Skopje, Macedonia. Two types of adsorbents were used: Radiello® (activated charcoal) and polyurethane foam (PUF). The desorption of the retained compounds was by solvent extraction (dichloromethane and a mixture of diethyl ether and hexane). A GC-MS method was optimized for separation of volatile organic compounds with anisole as an internal standard for semi-quantitative analysis. For semi-volatile organic compounds, a GC-ECD method was used for quantitative determination with 2,2',4,4',6,6'-hexachlorobiphenyl (PCB 155) as an internal standard.

Volatile organic compounds were collected on Radiello® adsorbents by passive diffusion at five locations in Skopje for ten consecutive months. More than 65 compounds were identified and semi-quantitatively determined. Most of them can be attributed to emissions from transport fuels and their derivatives, such as BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes) and alkanes (*n*-undecane, *n*-dodecane, *n*-tridecane and *n*-tetradecane). Terpenes (α -pinene, β -pinene and limonene) were detected in many samples, which may originate from natural sources, waste or cleaning agents. The estimated concentrations of the detected compounds were below the reference concentrations that cause critical effects established by the EPA, but they should be continuously monitored.

By applying passive air sampling on PUF in the period from September 2021 to October 2022 a total of 25 compounds were detected from the groups of organochlorine pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs). The estimated concentrations were highest for hexachlorocyclohexane (HCH) isomers (α -HCH, β -HCH, and γ -HCH), but were lower than the maximum acceptable toxicant concentration (MATC) values, except for the concentration of α -HCH (and thus total HCH) in December 2021, January, April, May, June, July and August 2022 which was higher than the limit value. The estimated concentrations of the other organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls were below the limit values during the entire monitoring period.

The long-term goal is to set up efficient, accurate and sensitive methods for monitoring VOCs and SVOCs concentrations throughout the year, in order to reveal the sources of outdoor pollution in urban areas and plan control measures for their reduction.

Keywords: Semi-volatile organic compounds, Volatile organic compounds, air, gas chromatography, passive sampling, internal standard

СПИСОК НА КРАТЕНКИ

| | |
|-------|--|
| AAS | Active air sampling Активно земање примерок од воздух |
| ASE | Accelerated solvent extraction Забрзана екстракција со растворувач |
| ECD | Electron capture detector Детектор со електронски зафат |
| EPA | Environmental Protection Agency Агенција за заштита на околината |
| FID | Flame ionization detector Пламен-јонизациски детектор |
| GC | Gas chromatography Гасна хроматографија |
| GC-MS | Gas chromatography coupled to mass spectrometry Гасна хроматографија спрегната со масена спектрометрија |
| GFF | Glass fiber filter Филтер од стаклени влакна |
| GPC | Gel permeation chromatography Гел пермеациона хроматографија |
| IRIS | Integrated Risk Information System Интегриран систем на информации за ризици |
| LOD | Limit of Detection Граница на детекција |
| LOQ | Limit of Quantitation Граница на квантификација |
| MAE | Microwave assisted extraction Екстракција потпомогната со микробранови |
| MATC | Maximum Acceptable Toxicant Concentration Максимална прифатлива концентрација на токсикант |
| MS | Mass spectrometry Масена спектрометрија |
| NIST | National Institute of Standards and Technology Национален институт за стандарди и технологија |
| OCPs | Organochlorine pesticides Органохлорни пестициди |
| PAHs | Polycyclic aromatic hydrocarbons Полициклични ароматични јаглеводороди |
| PAS | Passive air sampling Пасивно земање примерок од воздух |
| PBDEs | Polybrominated diphenyl ethers Полибромирани дифенил етери |

| | |
|------------|--|
| PCBs | Polychlorinated biphenyls Полихлорирани бифенили |
| PID | Photoionization detector Фотојонизациски детектор |
| PLE | Pressurized liquid extraction Течна екстракција под дејство на притисок |
| PM | Particulate matter Честички (Цврсти/суспендирани честички) |
| POPs | Persistent Organic Pollutants Перзистентни (тешко разградливи) органски полутанти (загадувачи) |
| PUF | Polyurethane foam Полиуретанска пена |
| QFF | Quartz fiber filter Филтер од кварцни влакна |
| RRF | Relative response factor Релативен фактор на одговор |
| SE | Sampling efficiency Ефикасност на земање примерок |
| SR | Sampling rate Брзина на земање примерок |
| SVOCs | Semi-volatile organic compounds Полуиспарливи органски соединенија |
| TOF | Time of flight Време на прелетување |
| UAE | Ultrasound assisted extraction Екстракција потпомогната со ултразвук |
| VOCs | Volatile organic compounds Лесно испарливи органски соединенија |
| VVOCs | Very volatile (gaseous) organic compounds Многу лесно испарливи (гасовити) органски соединенија |
| WHO СЗО | World Health Organization Светска здравствена организација |

1. ВОВЕД

Загадувањето на животната средина е значаен и комплексен проблем за човештвото, бидејќи предизвикува промени во однесувањето на екосистемите, губење на биодиверзитетот и може да биде причина за различни болести кај луѓето [1]. Групата на полутанти на амбиенталниот воздух опфаќа голем опсег на соединенија од кои некои се сметаат за поштетни за здравјето од другите. Живите организми доаѓаат во контакт со различните полутанти на воздухот првенствено по пат на вдишување и голтање, а во помала мерка преку контакт со кожата. Загадувањето на воздухот придонесува во голема мера и за контаминација на храната и водата, што доведува до тоа голтањето да е главен пат на внесување на полутанти во телото во некои случаи. Апсорпцијата на полутанти може да се одвива во гастроинтестиналниот и респираторниот тракт, додека голем број на токсични супстанции можат да навлезат во циркулаторниот систем и да се акумулираат во различни ткива [1]. Поради наведените причини важно е да се изврши карактеризација и квантификација на полутантите во амбиенталниот воздух, што ќе овозможи да се извлечат понатамошни заклучоци, како и да се преземат мерки за превенција и подобрување на квалитетот на воздухот.

Според Светската здравствена организација (СЗО) [2], органските полутанти кои се среќаваат во воздухот врз основа на нивните температури на вриење (т.в.) се класифицирани во три групи:

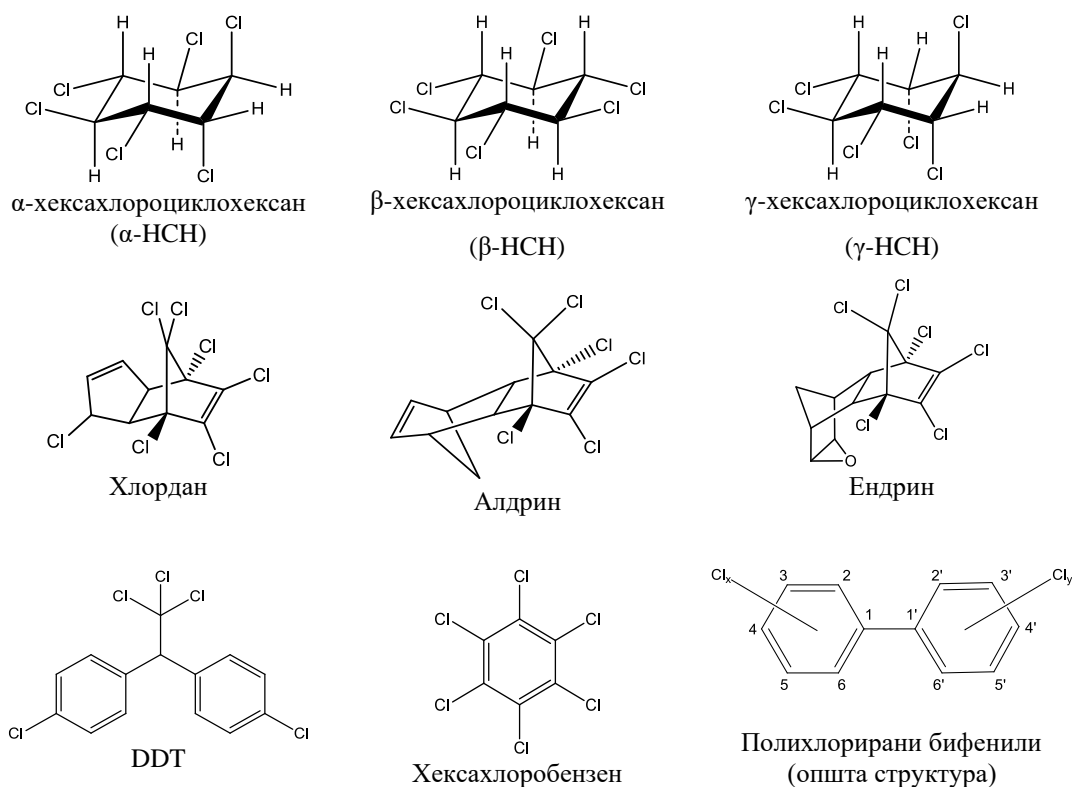
- многу лесно испарливи органски соединенија (анг. very volatile organic compounds, VVOCs), т.в. < 0 до 50-100 °C, (пр. пропан, бутан, метил хлорид),
- лесно испарливи органски соединенија (анг. volatile organic compounds, VOCs), т.в. од 50-100 до 240-260 °C, (пр. формалдехид, лимонен, толуен, ацетон, етанол, 2-пропанол, хексанал) и
- полуиспарливи (делумно испарливи) органски соединенија (анг. semi-volatile organic compounds, SVOCs), т.в. од 240-260 до 380-400 °C, (пр. пестициди како линдан, DDT и др., фталати, пластификатори, полихлорирани бифенили (анг. PCBs), полициклични ароматични јаглеводороди (анг. PAHs) и др.).

Од нив особен придонес во загадувањето на воздухот имаат хлорираните полуиспарливи органски соединенија и испарливите органски соединенија.

Полуиспарливите органски соединенија, како органохлорни пестициди (анг. organochlorine pesticides, OCPs) и полихлорирани бифенили (анг. polychlorinated biphenyls, PCBs) се класифицираат и како перзистентни (тешко разградливи) органски

загадувачи (анг. persistent organic pollutants, POPs) поради нивната отпорност кон хемиска, фотолитичка и биолошка деградација. Тие се липофилни соединенија што им дава голем потенцијал за биоаккумуляција и биомагнификација во масните ткива на живите организми. Поради нивните штетни ефекти врз екосистемите и здравјето, употребата на најголем дел од овие соединенија е забранета или ограничена ширум светот со Стокхолмската конвенција (анг. Stockholm convention) усвоена во 2001 година, но поради долгиот животен век тие сè уште се среќаваат во сите медиуми на животната средина [3-6].

OCPs и PCBs, чии структури се прикажани на слика 1, биле произведени од луѓето и имале широка употреба во минатото насекаде во светот (OCPs во хемиската индустрија и земјоделството, а PCBs како адитиви во материјалите, боите, изолациони флуиди во електрични уреди и електронски компоненти) [4, 6, 7].

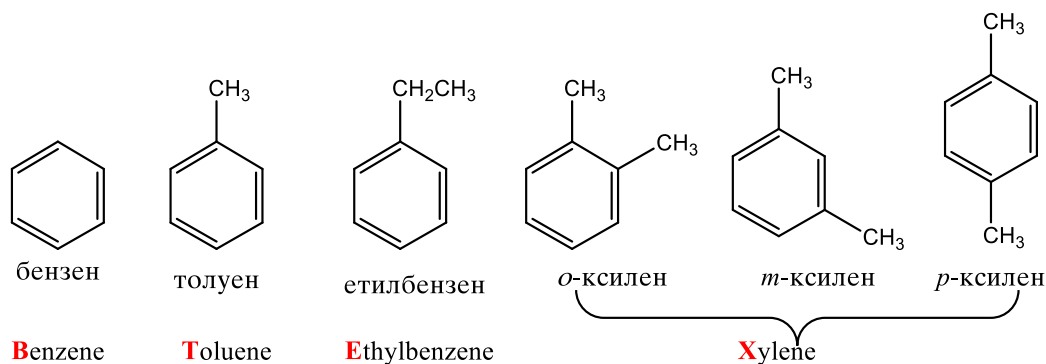


Слика 1. Структурни формули на некои поважни органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили.

Атмосферата честопати игра клучна улога во транспортот на овие соединенија во непосредна близина, но и на големи растојанија и тие завршуваат во водата, почвата или живиот свет по пат на влажна или сува депозиција [6].

Постои генерален недостаток на информации за концентрациите на SVOCs во дел од земјите од Централна и Источна Европа каде не се спроведува систематски мониторинг на SVOCs, вклучувајќи ја и нашата земја [8]. Во овие земји присутно е „историско“ загадување како резултат на претходни индустриски и земјоделски активности, како производство на POPs, екстензивно земјоделско производство и неадекватно управување со отпадот. Податоците за производството, увозот, извозот и експлоатацијата на POPs до скоро време биле ограничени, но во земјите потписници на Стокхолмската конвенција за перзистентни органски полутанти се значително надополнети во последните неколку години.

Испарливите органски соединенија (VOCs) се чести полутанти на воздухот во урбаните средини. Овие соединенија можат да бидат алифатични или ароматични јаглеродороди или нивни халогени деривати, како и алкохоли, алдехиди, кетони и терпени [9]. Иако голем број на супстанции се сметаат за VOCs, најзастапени во животната средина се бензен и некои од неговите алкил деривати, како толуен, етилбензен и ксилен (*o*-, *m*- и *p*-), кои заедно се именуваат како BTEX (слика 2) и сочинуваат над 60 % од VOCs кои се среќаваат во урбаните средини [1]. Поради тоа нивните концентрации често се користат како референтни вредности за проценка на концентрациите на VOCs во животната средина и изложеноста на овие соединенија.



Слика 2. Структурни формули на BTEX.

Поради ниските температури на вриење, овие соединенија можат да преминат во гасна фаза без хемиски промени. Овие соединенија во атмосферата можат да бидат од примарно (директно емитирани од биогени или антропогени извори) или секундарно потекло (продукти формирани со оксидација и трансформација на други директно емитирани VOCs).

VOCs се емитираат во атмосферата од биогени (пр. растенијата, вулканските ерупции, шумските пожари, океаните) и антропогени извори (пр. емисија од возилата, фабрики, производство и употреба на петрохемиски производи, горење на биомаса,

депонии итн.). Притоа, антропогените активности се особено важен извор на токсични VOCs во атмосферата, така што тие сочинуваат 25 % од VOCs во нашата глобална атмосфера [1]. VOCs имаат важна улога во хемијата на атмосферата бидејќи учествуваат во образувањето на смог и озон во тропосферата и намалување на количеството на озон во стратосферата [9]. Намалувањето на количеството на озон во стратосферата може да доведе до поголемо продирање на ултравиолетово зрачење што предизвикува сериозни последици по копнените и водните екосистеми, како и човечкото здравје [10]. Тропосферскиот озон кој се формира при реакциите на VOCs со азотните оксиди (NO и NO₂) во присуство на сончева светлина има штетни ефекти врз здравјето, растенијата и материјалите [9]. Поради нивните негативни влијанија листата на штетни супстанции составена од Агенцијата за заштита на животната средина (анг. Environmental Protection Agency, EPA) содржи повеќе од 80 VOCs [11], меѓу кои голем број се потврдени канцерогени супстанции.

Поради наведените причини сè повеќе се истакнува важноста на мониторингот на амбиенталниот воздух, што поттикнува развој на сè повеќе методи за анализа на токсичните полутанти. Во нашата земја не постои воспоставен систем за мониторинг на испарливи и полуиспарливи органски соединенија кој би овозможил собирање на податоци за нивните извори, концентрации и сезонски варијации. Затоа целта на ова истражување е да се воведат и оптимизираат соодветни методи кои ќе овозможат долгорочно следење на концентрациите на VOCs и SVOCs во различни периоди како и да се соберат податоци за нивното присуство во амбиенталниот воздух во Скопје.

Главни предизвици и најважни чекори од аналитичката процедура се земањето на примерок од воздух и неговата подготовка, бидејќи грешките направени во овие фази не можат да се поправат во текот на анализата. Воздухот е матрица со мала густина и концентрациите на VOCs и SVOCs во воздух се ниски. Затоа во процедурата се неопходни соодветни техники за земање примерок, подготовка и претконцентрирање за да се добијат доволно големи концентрации на соединенијата од интерес и тие да се определат со бараната точност и прецизност.

Имајќи го предвид сето ова, во оваа магистерска работа ќе бидат опфатени повеќе аспекти од воведување, оптимизација и примена на аналитички метод. Имено, ќе биде испитувана ефикасноста на различни адсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во контролирани лабораториски услови, потоа ќе биде оптимизирана постапката за екстракција и подготовка на примероците од воздух и конечно ќе бидат оптимизирани методите за сепарација и детекција на испарливи и

полуиспарливи органски соединенија во воздух. Освен тоа, ќе биде тестирана примената на различни пристапи за квантификација на овие соединенија со цел да се определи кој е најверодостоен. Глобалната цел на ова истражување е да се воведат соодветни методи за определување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во воздух и истите да се применат за собирање на податоци за присуството на овие соединенија во воздухот. Добиените резултати понатаму ќе бидат корисни за извлекување на понатамошни заклучоци, како и за преземање мерки за превенција и подобрување на квалитетот на воздухот.

2. ТЕОРЕТСКИ ДЕЛ

Определувањето на концентрациите на SVOCs и VOCs во воздух е комплексна задача поради ниските концентрации на аналитите, варијациите на концентрациите и временските услови. Точноста на определувањето се постигнува со оптимизирана постапка за земање примерок и чекори на аналитички преттретман и анализа.

Фактори кои влијаат на изборот на соодветен метод или комбинација на методи се: (1) целните соединенија од интерес; (2) очекуваниот опсег на концентрации; (3) потребното ниво на осетливост; (4) селективноста и можното присуството на супстанции кои ќе интерферираат; (5) условите при земање примерок; (6) типот на земениот примерок; (7) преносливоста; (8) достапноста на опрема за земање и анализа на примероците; (9) достапното и потребното време за анализата; (10) достапноста на официјален аналитички метод; (11) потребното ниво на тренинг и експертиза за ракување со опремата и (12) цената.

2.1 Земање на примерок

Полуиспарливите и испарливите органски соединенија во амбиентален воздух се генерално застапени во ниски концентрации кои варираат од неколку pg/m^3 до $\mu\text{g}/\text{m}^3$ [12-16]. Поради тоа се неопходни соодветни техники за земање примерок, негова подготовка и претконцентрирање.

Првиот чекор при анализа на SVOCs е земање примерок од воздух. Опремата која се користи за земање примерок мора да ги задоволува следните критериуми: (1) да е изработена од материјали кои не реагираат или не ги модифицираат соединенијата, (2) да биде лоцирана на место каде има слободни воздушни маси кои доаѓаат од било која страна, (3) доводот (влезниот дел) на семплерот да биде заштитен од извор на контаминација, (4) да бара минимално одржување и (5) ако се користи активно земање примерок опремата треба редовно да се калибрира непосредно пред да се почне со земањето примерок [12].

Конвенционални техники кои се користат за оваа цел се [12,17-22]:

- Активно земање примерок (анг. Active air sampling, AAS), определен волумен на воздух минува низ цевка со атсорбент под дејство на пумпа, вообичаено при константен проток. Семплерот е еден вид на „стапица“, најчесто во форма на цевка наполнета со еден или повеќе атсорбенти, на пр. полиуретанска пена (PUF), амберлит XAD смола

базирана на полистирен-дивинилбензен, активен јаглен, порозен полимер, или графитизиран јаглен.

Предности на AAS се: контрола на протокот (брзината на земање примерок), ефективно претконцентрирање, собирање на големи волумени од примерок, лесна калибрација, обезбедување веродостојни квантитативни податоци за концентрацијата на компонентите и висока временска резолуција. Атмосферските услови, т.е. брзина на ветер, амбиентален притисок и влажност имаат речиси занемарливи ефекти на AAS техниките. Недостатоци на оваа техника се потребата од стручни лица за одржување, високата цена на опремата и потребата од стабилен извор на електрична енергија.

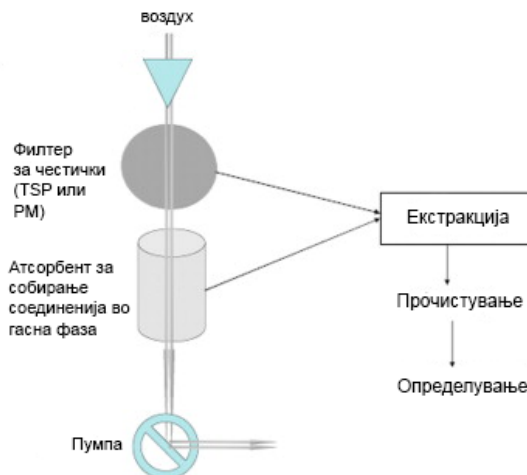
- Пасивно земање примерок (анг. Passive air sampling, PAS) – техниката користи атсорбенти кои се оставаат подолго време изложени на околниот воздух без да има потреба од користење на пумпи. Брзината на земање примерок и временската резолуција е помала во споредба со AAS, па PAS се користат при истражувања каде е потребно земање примерок во долги временски периоди (недели или месеци). Се изведува со атсорбенти еднадвор покриени со заштитна обвивка. Молекулите од воздухот по пат на дифузија минуваат низ заштитната бариера до површината на атсорбентот и остануваат заробени на него [12]. Брзината на земање примерок во $m^3/\text{ден}$ (анг. sampling rate-SR, m^3/day) е клучен параметар кој треба да се пресмета или емпириски да се определи [12]. Производот од брзината на земање примерок и бројот на денови на земање примерок го дава вкупниот волумен на воздухот кој поминал низ семплерот и вистинската концентрација на аналитите во воздухот. Брзината на земање примерок најчесто се определува или со калибрација на PAS во однос на AAS за определен временски период, или со користење на математички модели [12].

Пасивните семплери се поевтини од активните, имаат поедноставна конструкција и се полесни за употреба, преносливи се и не е потребна електрична енергија за нивна работа. Можат да се собираат примероци на повеќе оддалечени локации истовремено и овозможуваат детекција и анализа на полутанти присутни во многу ниски концентрации [9].

2.1.1 Активно земање примерок

Активното земање примерок овозможува OCPs, PCBs и VOCs кои се присутни во гасна фаза или во состав на цврстите честички да бидат „заробени“ така што под дејство на пумпи познат волумен на воздух минува најпрво низ филтер, а потоа низ атсорбент (слика 3). Притоа честичките се задржуваат на филтерот, а супстанциите во гасна состојба

минуваат низ неговите пори (физички се разделуваат цврстите честички од соединенијата во гасна фаза) [12, 20]. Најголем број OCPs и PCBs постојат во воздухот главно во гасна фаза, а ако се сврзани за честички ќе испарат од филтерот при земањето примерок, па затоа во овие случаи не мора да се користат филтри [23].



Слика 3. Шематски приказ на типичен систем за активно земање примерок и чекорите за анализа на филтрите и атсорбентите (анг. TSP, Total Suspended Particulates, вкупни суспендирани честички; PM, Particulate Matter, суспендирани честички со определен дијаметар).

2.1.1.1 Полуиспарливи органски соединенија

За определување SVOCs во амбиентален воздух може да се користат нисковолуменски пумпи со проток 1-60 L/min [12] (анг. low-volume samplers, LVSs) или високоволуменски пумпи (анг. high-volume samplers, HVSs) [12, 20, 24, 25]. Применливоста на активното земање примерок со високоволуменските и нисковолуменските пумпи за анализи на OCPs и PCBs во воздух се потврдени со стандардните методи на Агенцијата на заштита на животната средина на САД (US EPA) и тоа методот TO-10A со LVSs со проток од 1 до 5 L/min [23] и TO-4A со HVSs со проток од 225 L/min [26, 27].

Во зависност од доводот се употребуваат филтри со различна големина на порите, на пр. неспецифичен филтер за вкупни суспендирани честички, филтри за честички помали од 10 μm (PM_{10}) и филтри за честички од 2,5 μm ($\text{PM}_{2,5}$). Најчесто се користат филтри од кварцни и стаклени влакна (анг. quartz fiber filters, QFF; glass fiber filters, GFF) [12, 20]. После филтрите за честички е поставен атсорбент за собирање на соединенија во гасна фаза. Типични атсорбенти кои се користат за оваа цел се полиуретанска пена (анг. polyurethane foam, PUF) и XAD-2 (стирен-дивинилбензен кополимерна смола).

PUF е тип на пена која се користи при производство на мебел, перници и душечи. Генерално е од полиестерски тип со густина од $0,0225 \text{ g/cm}^3$. PUF е користена во многу истражувања фокусирани главно на мониторинг на OCPs, PCBs, PBDEs, PAHs итн. [12, 15, 20, 28]. Овој атсорбент бил тестиран и одобрен од EPA за земање примерок од 57 најчесто користени пестициди [27] вклучувајќи ги забранетите OCPs (алдрин, алахлор, *p,p'*-дихлородифенилтрихлороетан (анг. *p,p'*-Dichlorodiphenyltrichloroethane; *p,p'*-DDT) и линдан).

XAD-2 е хидрофобен вмрежен кополимер на полистирен со голема површина ($300 \text{ m}^2/\text{g}$) кој стапува во интеракција со аналитите главно преку Ван дер Валсови интеракции и π - π интеракциите на ароматичните прстени. XAD-2 е многу ефикасен, универзален атсорбент кој се користи сам за OCPs и PCBs [12, 20] или во „сендвич“ меѓу цилиндри од PUF за следење на различни класи пестициди и PCBs [12, 20, 29].

2.1.1.2 Испарливи органски соединенија

За анализа на VOCs можат да се користат различни техники. Примерок од атмосферски воздух може да се собере во специјални садови (канистери, кеси изработени од синтетички материјали и пипети за гасови) или со примена на соодветни атсорбенти по пат на слободен проток на воздух или со употреба на пумпи [22]. Со канистери и кеси се зема примерок од воздух, а доколку е потребно претконцентрирање на аналитите се врши подоцна пред хроматографската анализа. Канистерите се употребуваат во EPA TO-14 методот за VOCs во воздух [22]. Тие се изработени од специјално модифициран не'рѓосувачки челик покриен со слој од смеса од оксиди на хром и никел или тенок хемиски сврзан слој од силика гел за да се намали реактивноста и бројот на активни места [9, 22]. Во зависност од концентрациите на целните VOCs во реални примероци и осетливоста на детекторот, може да биде потребно претконцентрирање пред хроматографската анализа. За оваа цел може да се користи претконцентрирање на атсорбент (Tenax или активен јаглен) или криогена стапица [9, 17, 22]. Канистерите можат да се користат повеќе пати и можат да се соберат големи волумени на воздух (1–6 L). Недостатоци се: ефектот на сидовите (атсорпција на бензен и јаглеводородите со поголем број на јаглородни атоми), ефектот на матрицата, кондензација и загуба на аналити како последица на атсорпција на деловите од филтрите или пермеација низ сидовите на канистерот [22].

За земање примерок од воздух можат да се користат и кеси кои според стандардот EN 13725 од Европскиот комитет за стандардизација (анг. European Committee for

Standardization) изработени од поливинил флуорид (Tedlar), флуориран кополимер на етилен и пропилен (Teflon FEP), или естер на политерефтална киселина (Nalofan) [9, 22]. Најчесто се користат Tedlar кесите кои се евтини и со кои можат да се собираат волумени од воздух во широк опсег (0,5–100 L). Можат да се користат повторно после неколкукратно промивање со чист азот или ултрачист воздух. Недостатоци на кесите се тоа што можат лесно да се скинат, може да се појави загуба на аналитите поради протекување и некои VOCs стануваат нестабилни ако се складирани повеќе од 48 h [9, 22].

Како алтернатива можат да се користат техниките базирани на адсорпција на адсорбенти кои ги комбинираат земањето примерок (изолацијата на аналитите) и прет-концентрирањето во еден чекор. Адсорбенти кои вообичаено се користат за задржување на аналитите во активните техники се активен јаглен, порозни полимери (Tenax TA, смола базирана на полимер на 2,6-дифенил-*p*-фенилен оксид со мала површина, 35 m²/g и мал афинитет кон вода) и графитизиран јаглен (анг. graphitized carbon blacks, GCBs), но се проучуваат и применуваат и нови типови како повеќеслојни јаглородни нанотрубици [17, 22]. Tenax е вообичаен адсорбент за заробување на соединенија со средни до високи температури на вриење кој главно се користи за собирање на VOCs со нисковолуменски семплери [20]. Ако целните аналити многу се разликуваат по испарливоста, треба да се користи комбинација на адсорбенти за да се зголеми капацитетот на адсорпција и да се постигнат големи волумени на пробивање (анг. breakthrough volume) за широк опсег на VOC [9, 17]. Времето на земање примерок по активен пат варира од неколку минути до 24 h и зависи од волуменот на гас што минува низ адсорбентот и до кој степен треба да бидат концентрирани целните VOCs.

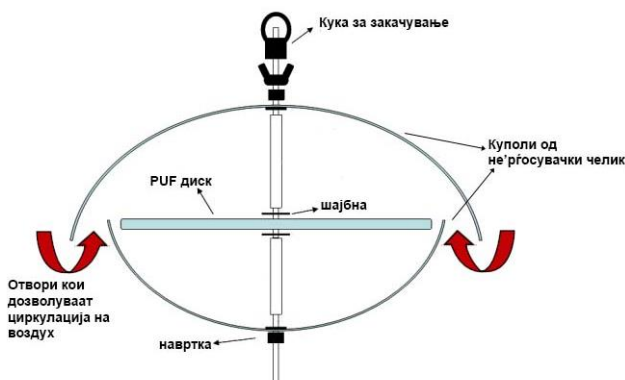
2.1.2 Пасивно земање примерок

Спроведувањето на долгорочен мониторинг со активно земање примерок од воздух во големи размери може да биде многу скапо. Затоа техниките за пасивно земање примерок имаат голем потенцијал како поедноставни и евтини техники за мониторинг, со кои се надминуваат речиси сите недостатоци на техниките за активно земање примерок. Адсорбентите кои главно се користат за PAS на OCPs, PCBs и VOCs се истите како и за активно земање примерок [4, 5, 19, 25, 30].

2.1.2.1 Полуиспарливи органски соединенија

За пасивно земање примерок од OCPs и PCBs се употребуваат PUF и XAD-2 [4, 5, 20, 31]. Пасивниот семплер во кој се користи PUF како адсорбент вообичаено се состои

од диск од полиуретанска пена поставен меѓу две куполи од не'рѓосувачки челик [12, 20, 31, 32, 33] (слика 4). Воздух циркулира низ празнината меѓу двете куполи. Проучувањето на брзината на земање примерок од полутанти покажало дека таа изнесува меѓу 2 и 5 m³/ден [31, 32, 34-36]. Куполите го штитат PUF-от од таложење на честички и од UV светлина, но постои можност фини честички да се задржат на него. Со овој дизајн се намалува зависноста на брзината на земање примерок од брзината на ветрот [5]. Пасивното земање примерок вообичаено се одвива во периоди од 1-4 месеци, во зависност од местото на земање примерок и целните аналити [5, 6, 8, 12, 29, 31, 37]. Забележана е добра согласност меѓу трендовите добиени со активно и пасивно земање примерок со PUF, со што е поддржан овој концепт за мониторинг, а пасивното земање примерок се потврдува како соодветна алтернатива за долгорочен мониторинг на POPs во воздух [31, 37]. Оваа техника била употребена во 22 земји за анализа на PCBs и органохлорни пестициди (HCB, α -HCH, γ -HCH, *p,p'*-DDT, *p,p'*-DDE), во временски периоди од 6 недели на оддалечени, рурални и урбани локации [33]. Пресметаните концентрации во воздухот биле во согласност со оние добиени со конвенционалните техники за активно земање примерок.



Слика 4. Дизајн на пасивен семплер кој најчесто се користи за следење на POPs во воздух.

Бил развиен и калибриран и PAS базиран на адсорпција на полутантите во гасна состојба на адсорбент од XAD-2 смола [20]. Семплерот се состои од цилиндер од не'рѓосувачки челик со отворено дно, наполнет со XAD-2. Овој семплер е соодветен за добивање на временски просечни, семиквантитативни информации за концентрациите на POPs во гасна фаза, вклучувајќи ги OCPs и PCBs во атмосферата за временски периоди од еден месец до неколку години [20, 38, 39].

Иако и PUFs и XAD-2 можат да се користат и за активно и за пасивно земање примерок и покажале добра ефикасност за задржување на OCPs и PCBs, PUF атсорбентите имаат предност бидејќи се полесни за употреба на терен и подобро ги одржуваат карактеристики на протокот во текот на земање примерок [26, 30].

2.1.2.2 Испарливи органски соединенија

Вообичаено при пасивно земање примерок од VOCs се користат исти атсорбенти како и при активно. Методите базирани на PAS покажуваат добра осетливост и со нив можат да се определат концентрации во опсег на ppb. Врз основа на нивната геометрија се разликуваат два типа на PAS [22]:

- Цилиндрична кутија/беџ/аксијален семплер (анг. box/badge, пр. OVM 3500, GABIE) – со голема површина на напречниот пресек, краток краток пат на дифузија и аксијален правец на дифузија. Атсорбент кој вообичаено се користи во овие семплери е активен јаглен поради неговата голема специфична површина; десорпцијата на анализите е вообичаено преку екстракција со растворувач.

- цевка (tube) (e.g., Perkin Elmer, Orsa 5) – со мала површина на напречниот пресек и долг пат на дифузија, а брзината на земање примерок може фино да се прилагоди. Но оваа брзина е многу помала (околу 1/1000) од брзината на земање примерок со аксијален семплер. Атсорбенти кои вообичаено се користат се Tenax TA, Chromosorb, Chrompack и GCB. Во најголем број случаи се препорачува термичка десорпција како метод за десорпција на анализите.

Radiello® семплерот (слика 5) е специјален вид на пасивен семплер, кој ги комбинира карактеристиките на семплерите во форма на беџ и цевка и рутински се користи за мониторинг на квалитетот на атмосферскиот воздух. Има цилиндричен облик, краток пат на дифузија, голема површина за контакт меѓу атсорбентот и анализите кои овозможуваат голема брзина на земање примерок. Како атсорбент содржи специјално обработен активен јаглен во форма на цилиндар внесен во цилиндричен сад од порозен полипропилен кој обезбедува дифузија на гасови од околината кон атсорбентот. Може да се користи за мониторинг на VOCs и во амбиентален воздух и во затворен простор [22]. Европската унија има одобрено методологија во која Radiello семплер се користи за споредба во однос на другите пасивни техники, а Radiello семплерот е признат како референтен семплер [22].



Слика 5. Radiello пасивен семплер (лево: адсорбент од активен јаглен сместен во обвивка од полипропилен со дифузиона дифузија; десно: адсорбентот со обвивка поставен на држач).

2.2 Третман на примерокот

2.2.1 Полуиспарливи органски соединенија

После земањето примерок, „заробените“ соединенија на цврстиот адсорбент или на филтерот треба да бидат екстрахирани. За оваа цел, широко се употребува екстракција со органски растворувачи во повеќе техники за екстракција, како Соклет екстракција (анг. Soxhlet extraction), забрзана екстракција со растворувач (анг. accelerated solvent extraction, ASE) и екстракција потпомогната со ултразвук (анг. ultrasound-assisted extraction, UAE).

Поларноста на растворувачот, вискозноста, малата запаливост и токсичност, но и малиот ризик од експлозија се својства што треба да се имаат предвид при одбирањето на растворувач за екстракција. Поради широкиот опсег на физичко-хемиски својства на SVOCs за анализа може да биде потребен еден или смеса од повеќе растворувачи. OCPs и PCBs имаат многу мала растворливост во вода. Екстракцијата на овие соединенија обично се изведува со користење на неполярни растворувачи како *n*-хексан, петрол етер или циклохексан [12, 40, 41], но може да се користат и растворувачи со средна поларност, како дихлорометан и ацетон [12, 42] или смеса од дихлорометан и петрол етер [43].

Со оглед на тоа што температурата и притисокот играат клучна улога во процесот на екстракција, техниките за екстракција можат да се класифицираат во две групи: стандардни техники кои функционираат при атмосферски притисок како Соклет и ултразвучна екстракција и техники при кои се користи висок притисок и/или температура како забрзана екстракција со растворувач и екстракција потпомогната од микробранови.

2.2.1.1 Техники на екстракција при атмосферски притисок

Сокслет екстракција е традиционална и официјална US EPA техника за екстракција на органски загадувачи [12, 23, 26, 27]. Се користи за екстракција на OCPs и PCBs поради добрата ефикасност и ниската цена [12, 20]. Сокслет екстракција се користи во стандардните EPA методи TO-4A [27] и TO-10A [23] за анализа на OCPs и PCBs во воздух. Соединенијата се екстрахираат со 10 % и 5 % диетилен етер во *n*-хексан соодветно, во текот на најмалку 16 h со 4 до 6 циклуси/h.

Објавени се голем број трудови во кои се користи Сокслет екстракција на POPs од примероци од воздух. OCPs и PCBs биле екстрахирани со чист *n*-хексан [12], ацетон, дихлорометан, петролен етер и толуен [12, 20] или бинарни смеси од дихлорометан-петролен етер [43], дихлорометан-хексан [12, 20], диетилен етер-хексан [44], хексан-ацетон, и толуен-ацетон [12, 20]. Времето на екстракција варира од 6 до 48 h за примерок.

Ултразвучната екстракција е техника при која се користи енергија од ултразвучниот регион (од 20 до 100 kHz) за да се екстрахира аналитот од матрицата на примерокот [12]. UAE била користена за екстракција на различни пестициди меѓу кои и OCPs од примероци собрани во гасна фаза (XAD-2 или PUF) и во составот на цврстите честички во атмосферата (собрани на QFF). За оваа цел, биле користени растворувачи како хексан [20], изооктан, ацетон и етилен ацетат [12], дихлорометан [45] како и бинарни смеси од *n*-хексан и етилацетат [12, 46, 47].

2.2.1.2 Системи за екстракција под висок притисок

При забрзана екстракција со растворувач (ASE) или т.н. течна екстракција под дејство на притисок (анг. pressurized liquid extraction, PLE) се користат растворувачи при високи температури и притисоци за екстракција на пестицидите од цврстата матрица на примерокот (вообичаено притисоци до 1500 psi и температури од 90 до 150 °C [12, 20]). PLE е релативно брза (трае 10-15 минути во оптимизирани системи) и се трошат помали количества растворувачи. За екстракција на OCPs и PCBs се користи смеса од 1:1 (V/V) ацетон и дихлорометан, хексан [12], 1:1 (V/V) [48], 70 : 30 (V/V) [49] или 3:1 (V/V) *n*-хексан и ацетон [12], а објавени се и некои трудови во кои се користи ацетонитрил [12, 50].

Недостатоци на техниката се: висока цена на опремата; неселективна екстракција (неопходен е чекор на прочистување); понекогаш за одделните примероци се добиваат различни волумени на екстрактот, иако се користи истиот метод; ќелијата за екстракција е составена од многу делови кои треба да се промијат пред употреба, па подготовката одзема време и се трошат големи волумени на растворувачи за промивање [51, 52].

2.2.1.3 Концентрирање на примерокот, ефект на матрицата и прочистување

Во најголем број од техниките за цврсто-течна екстракција крајниот волумен на екстрактот е релативно голем (30-500 mL). Затоа е неопходен чекор на отпарување на растворувачот, кое најчесто се изведува со користење на ротоевапоратор, Kuderna-Danish апаратура, автоматизиран систем за отпарување или под дејство на тенок млаз од азот [6, 12, 27, 43, 44, 50] со цел да се намали неговиот волумен и концентрирање на анализите во конечниот екстракт. Потоа екстрактот може да се прераспреди во соодветен растворувач за хроматографски анализи, како изооктан или *n*-хексан [12]. Но, ако компонентите на матрицата предизвикуваат значителни интерференции, после концентрирањето на примерокот може да биде неопходно да се употребат чекори за прочистување или некои аналитички стратегии за минимизирање на ефектот на матрицата [12, 20].

Методите кои се користат за прочистување се состојат од пропуштање на екстрактите низ колони кои содржат соодветни атсорбенти кои ги елиминираат коекстрактите. За таа цел најчесто се користат гел пермеациона хроматографија (анг. gel permeation chromatography, GPC) или колони со различни атсорбенти. Низ поларни атсорбенти ќе поминат само соединенијата растворливи во неполарниот растворувач, најчесто хексан или изооктан. Елуирање во чекори со зголемување на поларноста овозможува разделување врз основа на разликите во поларноста на соединенијата. За прочистување на примероци кои содржат неполарни SVOCs како OCPs и PCBs се користат поларни атсорбенти како Florisil (магнезиум силикат), алумина (алуминиум оксид), силика гел, или комбинации од атсорбенти, како смеса од алуминиум оксид-флорисил, силика гел-алуминиум оксид, алуминиум оксид-C18, примарен секундарен амин-графитизиран јаглен-Na₂SO₄ (безводен) (анг. Primary Secondary Amine-Graphitized Carbon Black-Na₂SO₄ (anhydrous), PSA/GCB/Na₂SO₄) [12, 20].

2.2.2 Испарливи органски соединенија

Аналитите можат да се задржат на атсорбентот по пат на физичка или хемиска атсорпција [22]. Ако атсорпцијата е хемиска, тогаш аналитите се задржуваат како резултат на хемиска реакција. Хемиската атсорпција е побавна од физичката атсорпција. Аналитите задржани на атсорбентот потоа се десорбираат по пат на термичка десорпција или екстракција со растворувач. Изборот на техника за десорпција на задржаните аналити зависи од типот и својствата на атсорбентот [22, 53]. Атсорбентите кои најчесто се користат при десорпција со растворувач ретко се користат при термичка десорпција.

Екстракција со растворувач е најмногу користен метод за десорпција на VOC. Најчесто користени атсорбенти за земање примерок проследено со екстракција со растворувач се активен јаглен, силика гел, порозни полимери и молекуларни сита кои имаат голема активна површина и голем капацитет [22, 53].

Растворувачот за екстракција е присутен во поголемо количество од анализите, па затоа е важно растворувачот да не предизува интерференции при хроматографското определување, а во исто време да може да ги екстрахира анализите од цврстиот атсорбент со голема ефикасност (поголема од 75 %) и со добра репродуцибилност [54].

Ако VOCs се многу силно атсорбирани, на пример на атсорбенти како активен јаглен, не може да се користи термичка десорпција поради многу високата температура која е потребна за десорпција. Во такви случаи се користи десорпција со растворувач. Најчесто користен растворувач е јаглерод дисулфид [55-57], дихлорометан [56], но може да се користи и смеса од растворувачи, како смеса од дихлорометан и метанол (50:50 % V/V) [58] штом се користи активен јаглен како атсорбент. Некогаш е корисно да се додаде некој друг растворувач (на пр. алкохол) кон јаглерод дисулфид за да се подобри ефикасноста на екстракција на поларните соединенија или други растворувачи како диметилформаид и диметилсулфоксид (посебно или во смеса со јаглерод дисулфид) [59-62].

Термичка десорпција е добра алтернатива за десорпција со растворувач и исто така се користи во неколку официјални методи како EN 14662-1 за бензен и EPA TO-17 за VOCs [57]. Соодветни атсорбенти за термичка десорпција се Tenax TA, GCBs (анг. Graphitized Carbon Blacks, графитизиран јаглен) и како и за екстракција со растворувач, молекуларни сита [22, 53, 57]. Термичката десорпција овозможува да се користи широк опсег на атсорбенти. Во овој случај не се препорачува активен јаглен и силика гел, бидејќи атсорбентот и соединенијата задржани на него можат да се разложат при високите температури кои се неопходни за квантитативна десорпција на анализите [53]. Атсорбентите кои се користат со термичка десорпција се послаби од оние кои се користат при екстракција со растворувач бидејќи екстракцијата на соединенијата мора да биде квантитативна при умерени температури [53]. Но, со користење на слаб атсорбент може да настане повратна дифузија (анг. back diffusion) како резултат на амбиенталните услови [53].

И термичката десорпција и екстракцијата со растворувач имаат предности и недостатоци. Предностите на термичката десорпција се во тоа што нема потреба од чекор на подготовка на примерокот, атсорбентот може да се користи повторно, лесно се

автоматизира, нема интерференции од растворувач, десорпцијата на анализите е квантитативна, може да се детектираат ниски концентрации. Меѓутоа оваа техника е скапа, потребна е висока температура при која анализите можат да се разложат, а потребни се и термички отпорни адсорбенти [22]. Екстракцијата со растворувач ги надминува недостатоците на термичката десорпција, поевтина е, не е потребна специјална апаратура и е корисна за соединенија со високи молекулски маси. Но, растворувачите кои се користат понекогаш се токсични, доаѓа до разредување на примерокот и треба да се внимава истите да не доведуваат до појава на интерференции [22, 57].

2.3 Техники за анализа

2.3.1 Полуиспарливи органски соединенија

Гасната хроматографија (анг. gas chromatography, GC) е најсоодветна и најчесто користена аналитичка техника за определување на OCPs и PCBs. Нивното разделување се изведува на капиларни колони со неполарна или слабо поларна стационарна фаза, како 5 % фенил-95 % метилполисилоксан (DB-5, HP-5, Optima-5) со дебелина на слојот од 0,1 μm до 0,4 μm и внатрешен дијаметар од 0,25 mm [12, 20]. Се користат колони со должина од 30 m, а во некои студии биле користени колони од 60 m со цел да се подобри хроматографската сепарација, особено на поиспарливите соединенија [12, 20].

За детекција се користат детектор со електронски зафат (анг. Electron Capture Detector, ECD) и масен спектрометар (анг. mass spectrometer, MS) [12, 20]. Гасните хроматографи опремени со детектор со електронски зафат (GC-ECD) покажуваат висока селективност и осетливост за халогенирани соединенија поради што се користат за определување на OCPs и PCBs собрани на QFF и PUF [12]. Пестицидите како α -HCH, β -HCH, γ -HCH, δ -HCH, хептахлор, алдрин, диелдрин, хептахлор епоксид, изомерите на ендосулфан, *p,p'*-DDT, ендрин, мирекс, HCB се примери на OCPs кои може да се определат со користење на овој детектор [12, 20]. Притоа се користи хелиум или азот како гас носач и неразделено инјектирање (анг. splitless мод).

Со ECD не може да се постигне недвосмислена идентификација на супстанците, па неопходно е да се користи уште некоја дополнителна техника (или стандардна супстанца) за да се потврди идентитетот на дадена супстанца. Поради ова ограничување, сè повеќе се користат гасни хроматографи спрегнати со масени спектрометри (GC-MS) [12, 20].

Масените спектрометри со единечен квадрупол имаат многу предности како едноставност, лесни се за употреба и имаат ниска цена [12]. Широко се применува

GC-MS со електронска јонизација (EI) поради можноста за идентификување и потврда на идентитетот на супстанците преку споредба на добиениот масен спектар со спектрите во базите на податоци (NIST или Wiley mass spectra libraries) [12].

GC-MS опремен со извор за EI овозможува целосни структурни информации за детектирани непознати супстанции, но тешко е да се добијат информации за нивната молекулска маса поради високиот степен на фрагментација. Како алтернатива можат да се користат извори на хемиска јонизација (CI), што резултираат со помал степен на фрагментација и овозможува да се определи молекулската маса на соединението [12, 20]. За анализа на OCPs и PCBs се користат главно GC-MS техники со негативна хемиска јонизација (NCI) [12, 20]. Оваа техника дава и пониска граница на квантификација во зависност од соединението, но не дава многу структурни информации за аналитот, за разлика од EI. Селективноста и осетливоста можат да се зголемат со користење на GC спрегната со тандем масена спектрометрија (GC-MS/MS) [12, 20] која овозможува да се идентификуваат и разделат јони кои имаат исти или многу слични маса/полнеж (m/z) односи што ја прави оваа техника високоосетлива и селективна [12, 63].

2.3.2 Испарливи органски соединенија

Од техниките за анализа на VOCs најчесто се користи GC со пламен-јонизациски детектор (анг. flame ionization detector, FID), детектор електронски зафат, фотојонизациски детектор (анг. photoionization detector, PID) или масен спектрометар [64]. За разделување на VOCs најмногу се користат капиларни колони со стационарна фаза нанесена на ѕидот од колоната (Wall Coated Open Tubular, WCOT) [65]. Се користат неполарни колони изработени од 100 % полидиметилсилоксан, кои се среќаваат под различни имиња (AT-1, EC-1, DB-1, BP-1, HP-1, OV-1), малку поларна DB-5 (MDN-5S) капиларна колона (со 5 % дифенил - 95 % - диметилсилоксан стационарна фаза), средно поларни колони за BTEX како HP-1301 (6 % - цијанопропил-фенил-метилполисилоксан) како и Al₂O₃ PLOT колони каде стационарната фаза е нанесена на порозен слој од алуминиум оксид (Porous Layer Open Tubular) [30, 65]. Покрај овие повеќенаменски колони, постојат и колони специјално дизајнирани за анализа на VOCs според EPA методите со слаба до средна поларност, на пр. VOCOL, RTX-VMS, RTX-VGC, DB-VRX и HP-VOC [30, 65]. Целта на овие колони дизајнирани со помош на компјутерско моделирање е да се скрати времето потребно за анализа и да се обезбеди поголем капацитет за сепарација на повеќе пикови.

Најголема осетливост, селективност, структурни информации и недвосмислена идентификација може да се постигне со користење на масен спектрометар како детектор, па затоа овие детектори се посоодветни за анализи во животната средина [63] во споредба FID и ECD. Масените спектрометри со ниска резолуција користат единечен квадрупол или јонска стапица како анализатор, додека висока резолуција може да се постигне со масените спектрометри со време на прелетување (анг. time-of-flight, TOF-MS). Може да се користи и тандем масена спектрометрија (MS/MS), која овозможува многу сигурна идентификација на целните аналити. GC/MS може да се користи за идентификација и квантификација на VOC присутни во воздухот во концентрации од ng/m^3 [64].

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЕН ДЕЛ

3.1 Растворувачи и реагенси

3.1.1 Испарливи органски соединенија

Дихлорометан е користен како растворувач за екстракција (чистота $\geq 99,8$ % стабилизирани со амилени, Fisher Chemical, САД).

За подготовка на серија од стандардни раствори за конструирање на калибрациони прави е употребен стандарден раствор од ВТЕХ (бензен, толуен, етилбензен, *p*-ксилен, *m*-ксилен и *o*-ксилен) во хексан со $\gamma = 200$ mg/L, тетрахлороетилен со $\gamma = 1000$ μ g/mL во метанол и хлоробензен со $\gamma = 100$ μ g/mL во метанол, сите од СРАChem, Бугарија.

Приготвена е смеса од стандарди со пренесување на 100 μ L од секоја од следниве супстанции во тиквичка од 10 mL, дополнета со дихлорометан: *n*-тетрадекан ($\geq 99,0$ %), толуен ($\geq 99,9$ %), *p+m*-ксилен (≥ 99 %), *R*-(+)-лимонен ($\geq 98,0$ %), α -пинен ($\geq 97,0$ %), *p*-цимен ($\geq 99,5$ %), бутил ацетат ($\geq 99,7$ %), дибутил фталат ($> 99,0$ %) и анизол ($\geq 99,9$ %) (сите од Sigma-Aldrich, САД). За оптимизација на разделувањето со GC-MS методот е подготвен работен стандарден раствор со разредување на 10 μ L од почетниот раствор од претходно наведените 9 компоненти до 50 mL со дихлорометан. Концентрациите на сите супстанции во работниот стандард се во опсег од 7,54 до 18,8 μ mol/L.

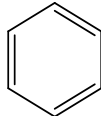
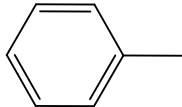
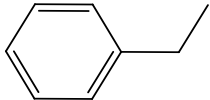
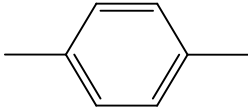
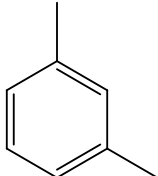
Како внатрешен стандард е користен анизол. Стандарден раствор со концентрација од 995 mg/L е подготвен со пренесување на 100 μ L анизол во тиквичка од 100 mL која е дополнета со дихлорометан. Податоците за испарливите органски соединенија користени за подготовка на стандардните раствори се дадени во табела 1.

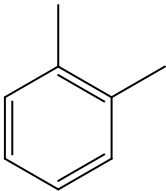
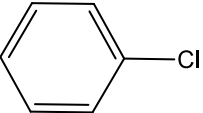
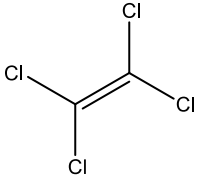
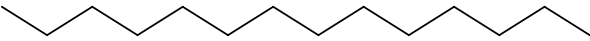
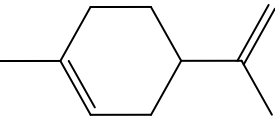
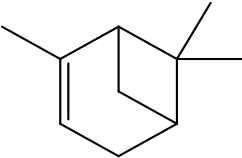
3.1.2 Полуиспарливи органски соединенија

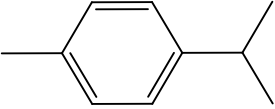
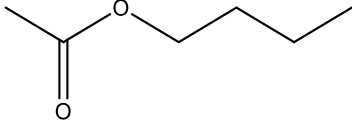
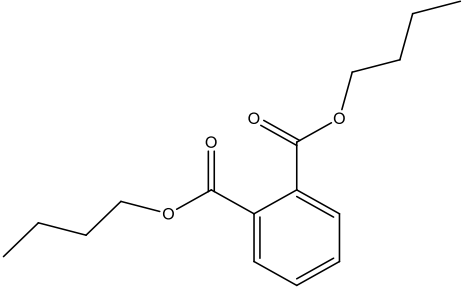
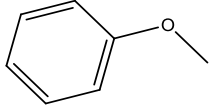
Како растворувачи се користени *n*-хексан (чистота ≥ 95 %) и диетил етер (чистота ≥ 99 %, стабилизирани со етанол) од Thermo Fisher Scientific, САД. Безводен натриум сулфат со чистота ≥ 99 % е набавен од Thermo Fisher Scientific, САД.

Стандардниот раствор од органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили содржеше 24 компоненти (табела 2), секоја со $\gamma = 100$ mg/L во изооктан (α -НСН, хексахлоробензен, β -НСН, γ -НСН, РСВ 28, хептахлор, РСВ 52, алдрин, хептахлор епоксид (*trans*), хептахлор епоксид (*cis*), *o,p'*-DDE, РСВ 101, α -ендосулфан, *p,p'*-DDE, диелдрин, *o,p'*-DDD, ендрин, РСВ-118, *p,p'*-DDD, *o,p'*-DDT, РСВ 153, *p,p'*-DDT, РСВ-138, РСВ-180). Како внатрешни стандарди се користени октахлоронафтален (OCN) и РСВ-155 (чистота $\geq 99,8$ %). Сите стандардни супстанции и раствори се набавени од СРАchem, Бугарија.

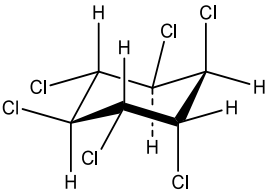
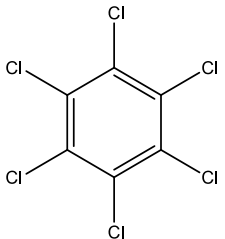
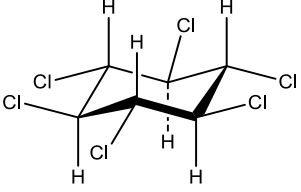
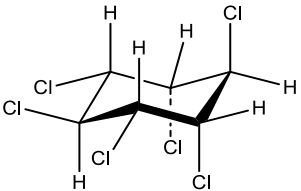
Табела 1. Податоци за испарливите органски соединенија користени за подготовка на стандардни раствори

| Име | Име по IUPAC | CAS No. | Структурна формула |
|--------------------------------------|--|----------|---|
| Бензен Benzene | Бензен Benzene | 71-43-2 |  |
| Толуен Toluene | Метилбензен Methylbenzene | 108-88-3 |  |
| Етилбензен Ethylbenzene | Етилбензен Ethylbenzene | 100-41-4 |  |
| <i>p</i> -Ксилен <i>p</i> -Xylene | 1,4-Диметилбензен 1,4-Dimethylbenzene | 106-42-3 |  |
| <i>m</i> -Ксилен <i>m</i> -Xylene | 1,3-Диметилбензен 1,3-Dimethylbenzene | 108-38-3 |  |

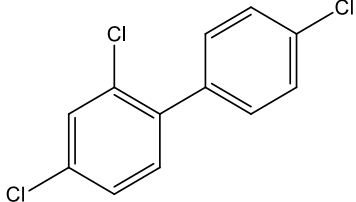
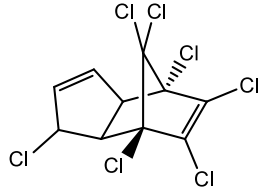
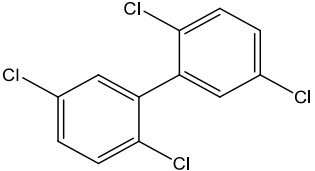
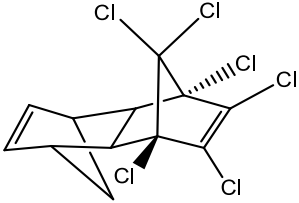
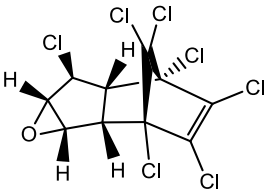
| | | | |
|---|---|-----------|---|
| <i>o</i> -Ксилен <i>o</i> -Xylene | 1,2-Диметилбензен 1,2-Dimethylbenzene | 95-47-6 |  |
| Хлоробензен Chlorobenzene | Хлоробензен Chlorobenzene | 108-90-7 |  |
| Тетрахлороетилен Tetrachloroethylene | 1,1,2,2-Тетрахлороетен 1,1,2,2-Tetrachloroethene | 127-18-4 |  |
| <i>n</i> -Тетрадекан <i>n</i> -Tetradecane | <i>n</i> -Тетрадекан <i>n</i> -Tetradecane | 629-59-4 |  |
| Лимонен Limonene | 1-Метил-4-(проп-1-ен-2-ил)циклохекс-1-ен 1-Methyl-4-(prop-1-en-2-yl)cyclohex-1-ene | 138-86-3 |  |
| α -Пинен α -Pinene | 2,6,6-Триметилбицикло[3.1.1]хепт-2-ен 2,6,6-Trimethylbicyclo[3.1.1]hept-2-ene | 2437-95-8 |  |

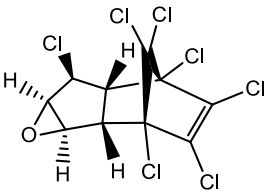
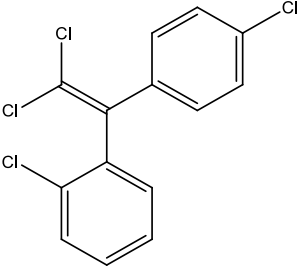
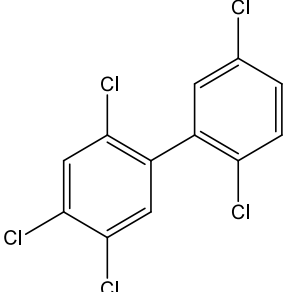
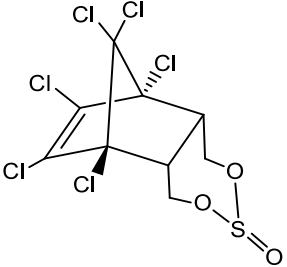
| | | | |
|---|---|-----------------|--|
| <p><i>p</i>-Цимен <i>p</i>-Cumene</p> | <p>1-Метил-4-пропан-2-илбензен 1-Methyl-4-propan-2-ylbenzene</p> | <p>99-87-6</p> |  |
| <p><i>n</i>-Бутил ацетат <i>n</i>-Butyl acetate</p> | <p><i>n</i>-Бутил етаноат <i>n</i>-Butyl ethanoate</p> | <p>123-86-4</p> |  |
| <p>Дибутил фталат Dibutyl phthalate</p> | <p>Дибутил бензен-1,2-дикарбоксилат Dibutyl benzene-1,2-dicarboxylate</p> | <p>84-74-2</p> |  |
| <p>Анизол Anisole</p> | <p>Метоксибензен Methoxybenzene</p> | <p>100-66-3</p> |  |

Табела 2. Компоненти во смесата од 24 органохлорни соединенија

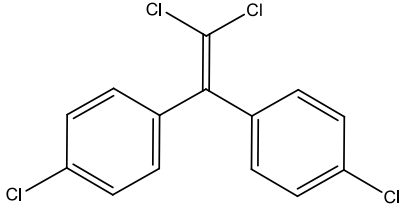
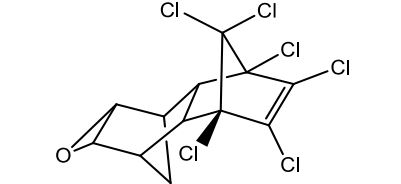
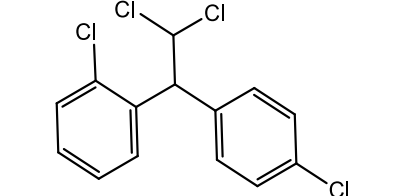
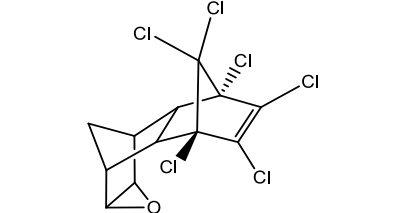
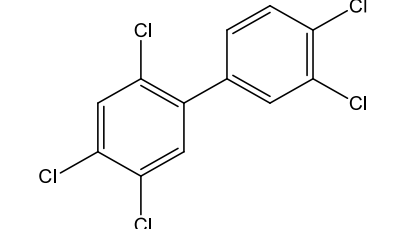
| Име | Име по IUPAC | CAS No. | Структурна формула | Картенка |
|---|---|----------|---|---------------|
| <p>α-Хексахлороциклохексан</p> <p>α-Hexachlorocyclohexane</p> | <p>(1<i>R</i>,2<i>R</i>,3<i>S</i>,4<i>S</i>,5<i>S</i>,6<i>S</i>)-1,2,3,4,5,6-Хексахлороциклохексан</p> <p>(1<i>R</i>,2<i>R</i>,3<i>S</i>,4<i>S</i>,5<i>S</i>,6<i>S</i>)-1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane</p> | 319-84-6 |  | α -HCH |
| <p>Хексахлоробензен</p> <p>Hexachlorobenzene</p> | <p>1,2,3,4,5,6-Хексахлоробензен</p> <p>1,2,3,4,5,6-Hexachlorobenzene</p> | 118-74-1 |  | HCB |
| <p>β-Хексахлороциклохексан</p> <p>β-Hexachlorocyclohexane</p> | <p>(1<i>R</i>,2<i>R</i>,3<i>R</i>,4<i>R</i>,5<i>R</i>,6<i>R</i>)-1,2,3,4,5,6-Хексахлороциклохексан</p> <p>(1<i>R</i>,2<i>R</i>,3<i>R</i>,4<i>R</i>,5<i>R</i>,6<i>R</i>)-1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane</p> | 319-85-7 |  | β -HCH |
| <p>γ-Хексахлороциклохексан, линдан</p> <p>γ-Hexachlorocyclohexane</p> | <p>(1<i>R</i>,2<i>S</i>,3<i>R</i>,4<i>R</i>,5<i>S</i>,6<i>R</i>)-1,2,3,4,5,6-Хексахлороциклохексан</p> <p>(1<i>R</i>,2<i>S</i>,3<i>R</i>,4<i>R</i>,5<i>S</i>,6<i>R</i>)-1,2,3,4,5,6-Hexachlorocyclohexane</p> | 58-89-9 |  | γ -HCH |

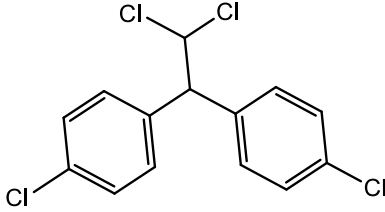
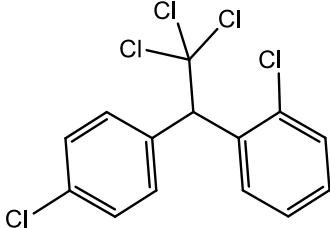
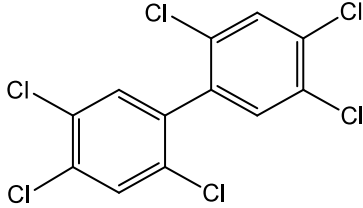
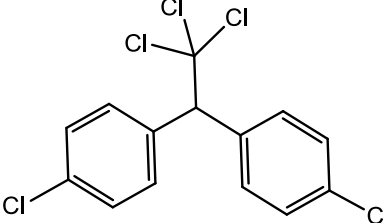
Магистерска работа

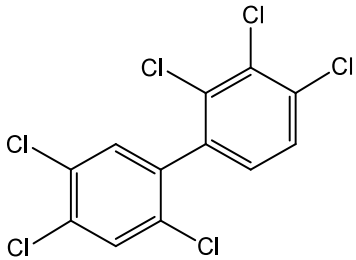
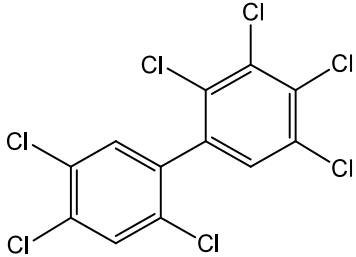
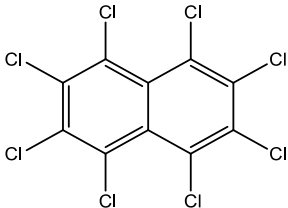
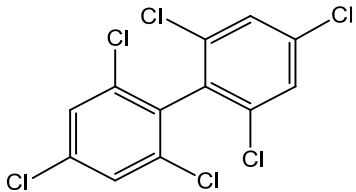
| | | | | |
|---|---|-------------------|---|---------------|
| <p>2,4,4'-Трихлоробифенил 2,4,4'-Trichlorobiphenyl PCB 28</p> | <p>2,4-Дихлоро-1-(4-хлорофенил)бензен 2,4-Dichloro-1-(4-chlorophenyl)benzene</p> | <p>7012-37-5</p> |  | <p>PCB 28</p> |
| <p>Хептахлор Heptachlor</p> | <p>1,4,5,6,7,8,8-Хептахлоро-3а,4,7,7а-тетраhydro-1H-4,7-метаноинден 1,4,5,6,7,8,8-Heptachloro-3a,4,7,7a-tetrahydro-1H-4,7-methanoindene</p> | <p>76-44-8</p> |  | |
| <p>2,2',5,5'-Тетрахлоробифенил 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl PCB 52</p> | <p>1,4-Дихлоро-2-(2,5-дихлорофенил)бензен 1,4-Dichloro-2-(2,5-dichlorophenyl)benzene</p> | <p>35693-99-3</p> |  | <p>PCB 52</p> |
| <p>Алдрин Aldrin</p> | <p>(1S,2S,3S,6R,7R,8R)-1,8,9,10,11,11-Хексахлоротетрацикло[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]додека-4,9-диен (1S,2S,3S,6R,7R,8R)-1,8,9,10,11,11-Hexachlorotetracyclo[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]dodeca-4,9-diene</p> | <p>309-00-2</p> |  | |
| <p>trans-Хептахлор епоксид trans-Heptachlor epoxide</p> | <p>(1S,2R,3R,5R,6R,7S,8R)-1,6,8,9,10,11,11-Хептахлоро-4-оксатетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]ундек-9-ен (1S,2R,3R,5R,6R,7S,8R)-1,6,8,9,10,11,11-Heptachloro-4-oxatetracyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]undec-9-ene</p> | <p>28044-83-9</p> |  | |

| | | | | |
|---|--|------------|---|------------------|
| <p><i>cis</i>-Хептахлор епоксид</p> <p><i>cis</i>-Heptachlor epoxide</p> | <p>(1<i>R</i>,2<i>S</i>,3<i>R</i>,5<i>R</i>,6<i>S</i>,7<i>R</i>,8<i>S</i>)-1,6,8,9,10,11,11-Хептахлоро-4-оксатетрацикло[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]ундек-9-ен</p> <p>(1<i>R</i>,2<i>S</i>,3<i>R</i>,5<i>R</i>,6<i>S</i>,7<i>R</i>,8<i>S</i>)-1,6,8,9,10,11,11-Heptachloro-4-oxatetracyclo[6.2.1.0^{2,7}.0^{3,5}]undec-9-ene</p> | 1024-57-3 |  | |
| <p>2,4'-Дихлородифенилдихлороэтилен</p> <p>2,4'-Dichlorodiphenyldichloroethylene</p> <p><i>o,p'</i>-DDE</p> | <p>1-Хлоро-2-[2,2-дихлоро-1-(4-хлорофенил)етенил]бензен</p> <p>1-Chloro-2-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethenyl]benzene</p> | 3424-82-6 |  | <i>o,p'</i> -DDE |
| <p>2,2',4,5,5'-Пентахлоробифенил</p> <p>2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl</p> <p>PCB 101</p> | <p>1,2,4-Трихлоро-5-(2,5-дихлорофенил)бензен</p> <p>1,2,4-Trichloro-5-(2,5-dichlorophenyl)benzene</p> | 37680-73-2 |  | PCB 101 |
| <p>α-Ендосулфан</p> <p>α-Endosulfan</p> | <p>(1<i>S</i>,2<i>R</i>,8<i>S</i>,9<i>S</i>)-1,9,10,11,12,12-Хексахлоро-4,6-диокса-5λ^4-тиатрицикло[7.2.1.0^{2,8}]додек-10-ен-5-оксид</p> <p>(1<i>S</i>,2<i>R</i>,8<i>S</i>,9<i>S</i>)-1,9,10,11,12,12-Hexachloro-4,6-dioxo-5λ^4-thiatriacyclo[7.2.1.0^{2,8}]dodec-10-ene-5-oxide</p> | 33213-65-9 |  | |

Магистерска работа

| | | | | |
|---|--|-------------------|---|------------------------|
| <p>4,4'-Дихлородифенилдихлороэтилен 4,4'-Dichlorodiphenyldichloroethylene <i>p,p'</i>-DDE</p> | <p>1-Хлоро-4-[2,2-дихлоро-1-(4-хлорофенил)этинил]бензен 1-Chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethenyl]benzene</p> | <p>72-55-9</p> |  | <p><i>p,p'</i>-DDE</p> |
| <p>Диелдрин Dieldrin</p> | <p>(1<i>R</i>,2<i>S</i>,3<i>S</i>,6<i>R</i>,7<i>R</i>,8<i>S</i>,9<i>S</i>,11<i>R</i>)-3,4,5,6,13,13-Хексахлоро-10-оксапентацикло[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]тридек-4-ен (1<i>R</i>,2<i>S</i>,3<i>S</i>,6<i>R</i>,7<i>R</i>,8<i>S</i>,9<i>S</i>,11<i>R</i>)-3,4,5,6,13,13-Hexachloro-10-oxapentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tridec-4-ene</p> | <p>60-57-1</p> |  | |
| <p>2,4'-Дихлородифенилдихлороэтан 2,4'-Dichlorodiphenyldichloroethane <i>o,p'</i>-DDD</p> | <p>1-Хлоро-4-[2,2-дихлоро-1-(2-хлорофенил)этил]бензен 1-Chloro-4-[2,2-dichloro-1-(2-chlorophenyl)ethyl]benzene</p> | <p>53-19-0</p> |  | <p><i>o,p'</i>-DDD</p> |
| <p>Эндрин Endrin</p> | <p>3,4,5,6,13,13-Хексахлоро-10-оксапентацикло[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]тридек-4-ен 3,4,5,6,13,13-Hexachloro-10-oxapentacyclo[6.3.1.1^{3,6}.0^{2,7}.0^{9,11}]tridec-4-ene</p> | <p>72-20-8</p> |  | |
| <p>2,3',4,4',5-Пентахлоробифенил 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl PCB 118</p> | <p>1,2,4-Трихлоро-5-(3,4-дихлорофенил)бензен 1,2,4-Trichloro-5-(3,4-dichlorophenyl)benzene</p> | <p>31508-00-6</p> |  | <p>PCB 118</p> |

| | | | | |
|---|---|------------|---|------------------|
| <p>4,4'-Дихлородифенилдихлороетан</p> <p>4,4'-Dichlorodiphenyldichloroethane</p> <p><i>p,p'</i>-DDD</p> | <p>1-Хлоро-4-[2,2-дихлоро-1-(4-хлорофенил)етил]бензен</p> <p>1-Chloro-4-[2,2-dichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene</p> | 72-54-8 |  | <i>p,p'</i> -DDD |
| <p>2,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane</p> <p>2,4'-Дихлородифенилтрихлороетан</p> <p><i>o,p'</i>-DDT</p> | <p>1-Хлоро-2-[2,2,2-трихлоро-1-(4-хлорофенил)етил]бензен</p> <p>1-Chloro-2-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene</p> | 789-02-6 |  | <i>o,p'</i> -DDT |
| <p>2,2',4,4',5,5'- Гексахлоробифенил</p> <p>2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl</p> <p>PCB 153</p> | <p>1,2,4-Трихлоро-5-(2,4,5-трихлорофенил)бензен</p> <p>1,2,4-Trichloro-5-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene</p> | 35065-27-1 |  | PCB 153 |
| <p>4,4'-Дихлородифенилтрихлороетан</p> <p>4,4'-Dichlorodiphenyltrichloroethane</p> <p><i>p,p'</i>-DDT</p> | <p>1-Хлоро-4-[2,2,2-трихлоро-1-(4-хлорофенил)етил]бензен</p> <p>1-Chloro-4-[2,2,2-trichloro-1-(4-chlorophenyl)ethyl]benzene</p> | 50-29-3 |  | <i>p,p'</i> -DDT |

| | | | | |
|--|--|-------------------|---|----------------|
| <p>2,2',3,4,4',5'- Гексахлоробифенил 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl PCB 138</p> | <p>1,2,3-Трихлоро-4-(2,4,5-трихлорофенил)бензен 1,2,3-Trichloro-4-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene</p> | <p>35065-28-2</p> |  | <p>PCB 138</p> |
| <p>2,2',3,4,4',5,5'-Хептахлоробифенил 2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl PCB 180</p> | <p>1,2,3,4-Тетрахлоро-5-(2,4,5-трихлорофенил)бензен 1,2,3,4-Tetrachloro-5-(2,4,5-trichlorophenyl)benzene</p> | <p>35065-29-3</p> |  | <p>PCB 180</p> |
| <p>Октахлоронафтален Octachloronaphthalene</p> | <p>1,2,3,4,5,6,7,8- Октахлоронафтален 1,2,3,4,5,6,7,8-Octachloronaphthalene</p> | <p>2234-13-1</p> |  | <p>OCN</p> |
| <p>2,2',4,4',6,6'-Гексахлоробифенил 2,2',4,4',6,6'-Hexachlorobiphenyl PCB 155</p> | <p>1,3,5-Трихлоро-2-(2,4,6-трихлорофенил)бензен 1,3,5-Trichloro-2-(2,4,6-trichlorophenyl)benzene</p> | <p>33979-03-2</p> |  | <p>PCB 155</p> |

3.2 Апаратура и услови

Прво е испитувана ефикасноста на земање примерок на атсорбентите, а потоа тие се применети за земање на реални примероци од амбиентален воздух.

При испитување на ефикасноста на земање примерок по активен пат е користена пумпа за воздух Gilian 5000 (Sensidyne) со константен проток ($\leq \pm 5\%$) до $5000 \text{ cm}^3/\text{min}$ и стаклена промивалка за гасови од 100 mL . За калибрирање на пумпата на точно определен проток е користен аналоген ротаметар.

За испитување на ефикасноста на земање примерок по пасивен пат се користени ексикатори со дијаметар 300 mm изработени од дебело, робушно и издржливо борсиликатно стакло и шлифовани контактни површини меѓу капакот и долниот дел од ексикаторот кои овозможуваат херметичко затворање.

Користени се 2 типа на атсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија: полиуретанска пена и активен јаглен (Radiello).

Radiello атсорбентите за пасивна дифузија се дизајнирани и развиени од Fondazione Salvatore Maugieri во Падова, Италија. Овие семплери се во форма на цилиндар изработен од мрежа од нерѓосувачки челик (со големина на отворите од $100 \text{ mesh} = 0,149 \text{ mm}$) со должина 60 mm и дијаметар $5,8 \text{ mm}$ исполнети со $530 \pm 30 \text{ mg}$ активен јаглен со големина на честички од $35\text{--}50 \text{ mesh}$ ($0,5\text{--}0,297 \text{ mm}$) соодветен за десорпција со растворувач [66]. Секој атсорбент е спакуван во посебна стаклена цевка добро затворена со капаче од политетрафлуороетилен (тефлон), соодветна за складирање и транспорт. При земање примерок атсорбентот е поставен коаксијално во цилиндрично дифузно тело изработено од поликарбонат и микропорозен полиетилен. Атсорбентот со порозната обвивка е прицврстен на пластичен држач, во форма на триаголник, со штипка и се оставени на избраното место точно дефиниран временски период.

Атсорбентите од полиуретанска пена од полиетерски тип (со густина $0,0225 \text{ g/cm}^3$) се во форма на цилиндар со дијаметар 22 mm и должина $7,6 \text{ cm}$ и во форма на диск со дијаметар 14 cm и дебелина $1,35 \text{ cm}$. Првите, при употребата за активно земање примерок се поставени во стаклени држачи изработени од борсиликатно стакло со димензии 20 mm (внатрешен дијаметар) $\times 10 \text{ cm}$ (должина) кои завршуваа со стеснување со дијаметар од 7 mm и со помош на црево се поврзани со пумпата. PUF атсорбентите во форма на диск се поставени во заштитно куќиште составено од две куполи од нерѓосувачки челик (горната со дијаметар од 30 cm и долната со дијаметар од 24 cm).

3.3 Земање проба

3.3.1 Испитување на ефикасноста на различни адсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија

Ефикасноста на земање примерок (анг. sampling efficiency-SE) се дефинира како способност на адсорбентот да ги задржи анализите од интерес од воздухот.

Испитана е ефикасноста на Radiello адсорбентите со активен јаглен и адсорбентите од полиуретнска пена за задржување на VOCs и SVOCs по активен и пасивен пат во лабораториски услови.

За таа цел најпрво се подготвени стандардни раствори од полуиспарливи и испарливи органски соединенија. Стандарден раствор од полуиспарливи органски соединенија (24 пестициди и полихлорирани бифенили) е приготвен со префрлање на растворот од ампулата (1 mL) со $\gamma = 100 \text{ mg/L}$ во тиквичка од 50 mL и дополнување со *n*-хексан до ознаката. Конечниот раствор во тиквичката е со масена концентрација од 2000 $\mu\text{g/L}$. *n*-Хексан е избран како погоден растворувач бидејќи е лесно испарлив.

Стандарден раствор од испарливи органски соединенија е подготвен со префрлање на растворот од ампулата (1 mL) со $\gamma = 200 \text{ mg/L}$ во тиквичка од 25 mL и дополнување до ознаката со дихлорометан. Од овој раствор со масена концентрација од $\gamma = 8000 \text{ }\mu\text{g/L}$ се испипетирани 5 mL во тиквичка од 10 mL која е дополнета со дихлорометан до ознаката. Конечниот раствор во тиквичката од 10 mL е со масена концентрација од $\gamma = 4000 \text{ }\mu\text{g/L}$.

Експериментите се изведени на следен начин:

- Ефикасност при активно земање примерок

Користената апаратура (слика 6) се состои од стаклена промивалка за гасови, после која се поставени два исти адсорбенти во стаклени држачи, од кои едниот е поврзан за промивалката, а другиот преку гумено црево за пумпата за воздух. Пумпата е калибрирана на проток од 4 L/min со помош на ротаметарот. Потоа во промивалката е ставен точно измерен волумен од стандардниот раствор на соединенијата од интерес: 0,5 mL од стандардниот раствор од 24 OCPs и PCBs со концентрација од 2000 $\mu\text{g/L}$. Пумпата е вклучена на поставениот проток да влече воздух од промивалката низ адсорбентите во текот на 24 часа. После изминатиот временски период пумпата е исклучена, а адсорбентите се одделно анализирани. Промивалката е исплакната со хексан кој е квантитативно префрлен во тиквичка од 25 mL со цел да се види дали има заостанато количество од соединенијата од интерес.



Слика 6. Апаратура за определување на ефикасност на земање примерок по активен пат.

На ист начин е испитана ефикасноста за земање примерок по активен пат на двата типа атсорбенти.

- Ефикасност при пасивно земање примерок

Експериментот е изведен со 9 ексикатори на ист начин при константна температура (22 °C). Контактната површина меѓу капакот и долниот дел од ексикаторот е премачкана со тенок слој од силиконска маст (ROTISILON® C/D) со цел да се оневозможи анализите да излезат надвор од ексикаторите во околниот воздух. На порцеланската перфорирана плоча од ексикаторот е поставен атсорбентот чија ефикасност е испитувана (слика 7). Во секој ексикатор под плочата е поставена стаклена Петриева здела на која е ставен одреден волумен од стандарден раствор на испарливи или полуиспарливи органски соединенија. Експериментот е изведен така што:

1. Во 3 ексикатори се поставени атсорбенти од полиуретанска пена, а на Петриевата здела се ставени 0,5 mL од стандардниот раствор од 24 OCPs и PCBs со концентрација 2000 µg/L;
2. Во 3 ексикатори се поставени Radiello атсорбенти со активен јаглен, а на Петриевата здела се ставени 0,5 mL од стандардниот раствор од испарливи органски соединенија со концентрација 4000 µg/L.
3. Во 3 ексикатори се поставени Radiello атсорбенти со активен јаглен, а на Петриевата здела се ставени 0,5 mL од стандардниот раствор од 24 OCPs и PCBs со концентрација 2000 µg/L.

После додавањето на стандардните раствори, ексикаторите се брзо затворени и оставени да стојат при константна температура 7 дена со цел растворувачот да испари, а анализите по пат на слободна дифузија да преминат на атсорбентот и да бидат задржани. После

изминатиот временски период атсорбентите се извадени од екдикаторите и анализирани. Секоја Петриева здела е исплакната со хексан (за полуиспарливите) или дихлорометан (за испарливите органски соединенија) кој е квантитативно префрлен во тиквичка од 25 mL со цел да се види дали на Петриевата здела има заостанато количество од соединенијата од интерес кои не се задржале на атсорбентите.

После земањето примерок по активен и пасивен пат, атсорбентите се екстрахирали.



Слика 7. Испитување на ефикасноста на земање примерок по пасивен пат.

3.3.2 Мониторинг на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во воздух

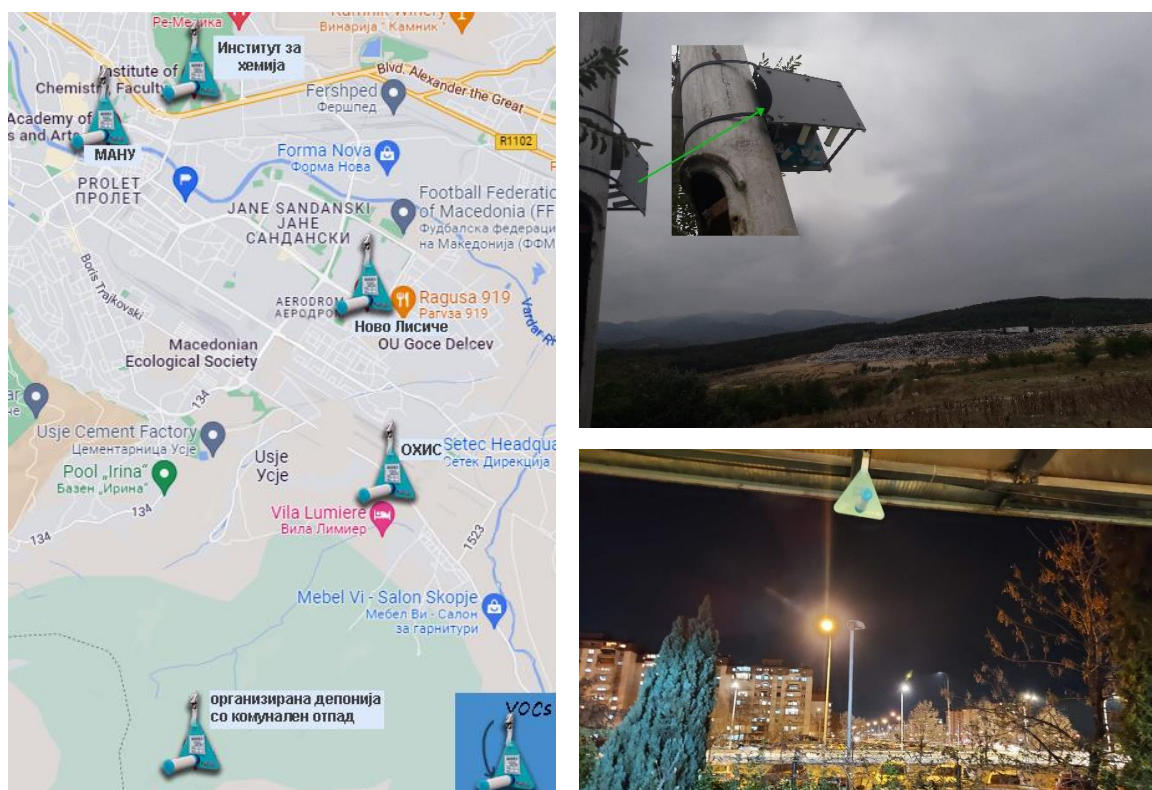
Одбрани се 5 репрезентативни локации во Скопје (слика 8) на кои е извршен мониторинг на концентрациите на испарливи органски соединенија со употреба на Radiello атсорбенти за пасивна дифузија од јануари до декември 2022:

- Организирана депонија со комунален отпад (41.93256° N, 21.45342° E)
- ОХИС (41.960260° N, 21.48605° E)
- МАНУ (41.99654° N, 21.44151° E)
- Институт за хемија (42.00139° N, 21.45337° E)
- Ново Лисиче (41.97937° N, 21.47718° E)

Земено е предвид да бидат опфатени комунална депонија во област од градот со помал интензитет на сообраќај, индустриска депонија (ОХИС), 2 урбани локации покрај патишта со поголем интензитет на сообраќај (МАНУ и Ново Лисиче) и Институт за

хемија (со помал интензитет на сообраќај, на област со вегетација во близина). Прелиминарните мерења на VOCs во 2020 година покажаа дека најзагадени се локациите МАНУ и Ново Лисиче поради што и тие се избрани како дел од локациите на кои се следат испарливи органски соединенија.

При мониторингот на избраните локации Radiello семплерите се поставени 1,5-2 m над земјата под заштитно куќиште од полипропилен или под покриено место за да се заштитат од атмосферските услови (дожд и директна сончева светлина). Во текот на земањето примерок е следена просечната температура на амбиенталниот воздух, бидејќи оваа величина влијае врз брзината на земање примерок (Q) за секое соединение и влегува во пресметките на неговата просечна концентрација во воздух [66].



Слика 8. Локации на поставување на пасивните семплери за VOCs.

После земањето примерок, адсорбентите се ставени во сопствените стаклени цевки и транспортирани во лабораторија. Примероците се анализирани веднаш или складирани во фрижидер на температура ≤ 4 °C до анализата (најдоцна 1 недела после земањето примерок).

Примероци од воздух за испитување на присуството на органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили се земани по пасивен пат од една локација во околината на поранешната фабрика ОХИС чија дејност меѓу другото вклучувала и производство на

пестициди. Од дотогашното производство останале околу 13000 тони од НСН изомери кои биле натрупани во две депонии, создадени во средината на седумдесетите години на 20 век, веднаш по забраната за употреба на НСН. После неколку години поради неподносливиот мирис на пестицидите депониите биле покриени со околу 20000 тони земја, но тоа не го спречува загадувањето на воздухот со овие полуиспарливи соединенија. Затоа е избрана локација во околината на ОХИС за следење на концентрациите на ОСПs и РСВs во околниот воздух. За прелиминарни мерења беа земени примероци од воздух на уште две локации во Скопје: ОУ „Гоце Делчев“ (на околу 1,1 km северно од ОХИС) и Македонско еколошко друштво (оддалечена околу 2,5 km северозападно од ОХИС). Процентите концентрации на ОСПs и РСВs на овие локации се многу пониски од критичните вредности за максималната прифатлива концентрација на токсикантот (анг. МАТС, Maximum Acceptable Toxicant Concentration) [67], па затоа мониторингот на ОСПs и РСВs продолжи само во околината на ОХИС.

За земање на примерок од органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили по пасивен пат е користен атсорбент од полиуретанска пена во форма на диск поставен во заштитно куќиште од не’рѓосувачки челик (составено од две куполи со различен дијаметар, слика 9) на висина од 2 m кој е изложен на околниот воздух во текот на 30 дена секој месец од септември 2021 до ноември 2022. Воздухот е во контакт со атсорбентот преку отворот од 2,5 cm меѓу двете куполи. После изминатиот временски период атсорбентот е завиткан во алуминиумска фолија и ставен во кеса со патент од полиетилен и транспортиран во лабораторија. Потоа атсорбентите се анализирани или складирани во фрижидер на температура ≤ 4 °C до анализата (најдоцна 1 недела после земањето примерок).



Слика 9. Пасивен семплер со PUF диск како атсорбент.

Земено е дека просечната брзина на земање примерок (анг. sampling rate) е $3,5 \text{ m}^3/\text{ден}$, што одговара на околу 105 m^3 воздух кој поминал низ семплерот за еден месец (30 дена). Овие проценки се искористени за пресметување на концентрациите на SVOCs

во воздух изразени како количество (ng) на SVOC на m³ воздух. Процентата брзина на земање примерок е врз основа на резултатите од претходни истражувања [6, 34] добиени со калибрација на семплери со PUF диск во лабораторија и на терен со примена на изотопски означени соединенија кои се додаваат на PUF дисковите непосредно пред земањето примерок кои се користат за одредување на просечната брзина на земање примерок за даден терен. Било најдено дека типичниот проток за пасивните семплери со PUF адсорбент е во опсег од 3–4 m³ воздух на ден [34]. Условите во околината како температурата и ветерот на пасивните семплери со PUF дискови врз брзината на земање примерок за соединенија од овој тип во гасна фаза е мала (варира за фактор 2) при типични услови на терен. Процентите концентрации со примена на вакви семплери биле во опсег како и оние измерени со високоволуменски активни семплери и ваквите семплери овозможуваат проценка на концентрациите во воздух [6].

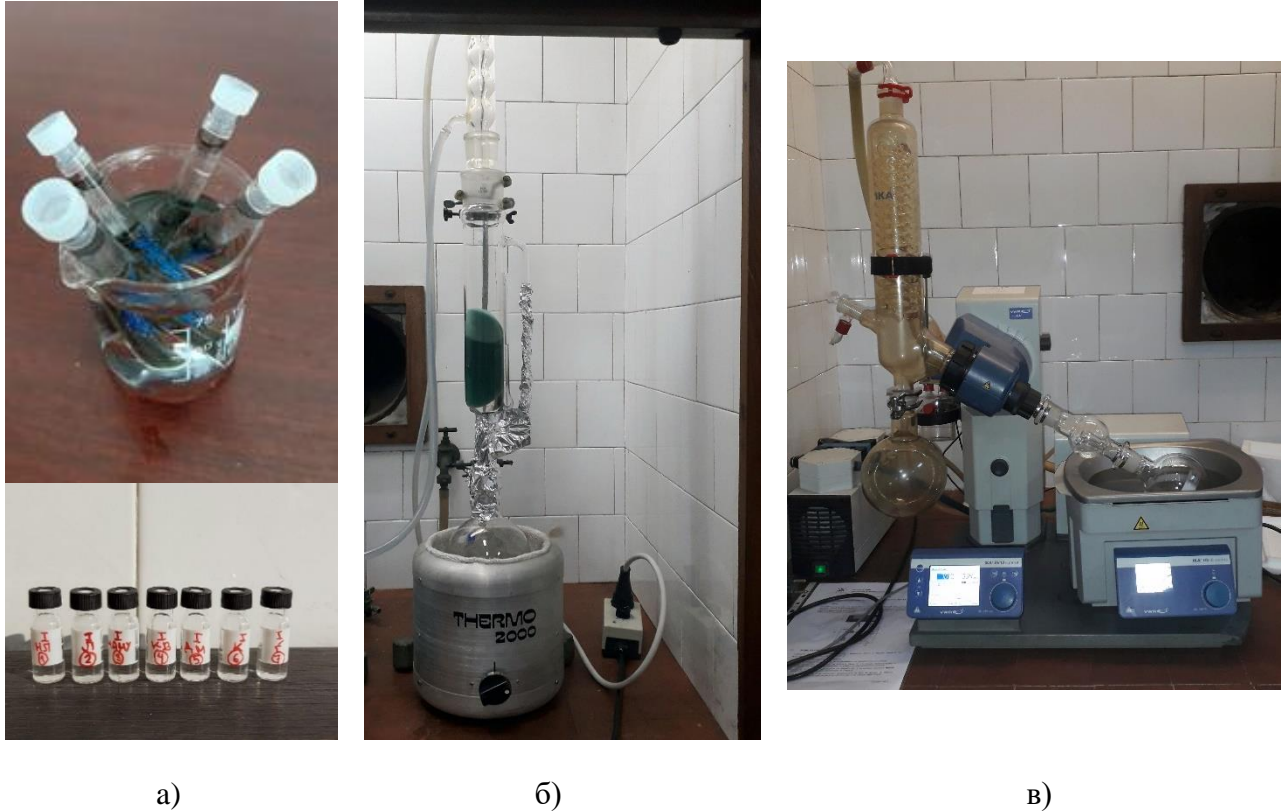
3.4 Екстракција на задржаните соединенија на адсорбентите

За анализа на полуиспарливите органски соединенија се користени октахлоро-нафтален (OCN) и PCB-155 како внатрешни стандарди. Растворите од внатрешните стандарди OCN и PCB-155 се приготвени со одмерување на точно определена маса од цврстите стандардни супстанции во тиквички од 10 mL и растворање во *n*-хексан и понатамошно разредување на 1 mL од овие раствори до 10 mL, така што конечните раствори имаат концентрација $\gamma(\text{OCN}) = 18600 \mu\text{g/L}$ и $\gamma(\text{PCB-155}) = 19900 \mu\text{g/L}$.

За екстракција е користена прилагодена EPA процедура [1]. Адсорбентите се поставени во одделни апаратури за Soxhlet екстракција, се додадени 100 μL од растворите на внатрешните стандарди и е извршена екстракција со по 300 mL 5 % диетил етер во хексан во текот на најмалку 16 h, со 4-6 циклуси/час (слика 10 б). Потоа екстрактите се пропуштени низ инки во кои е поставена малку стаклена волна и се наполнети со 40 mm безводен натриум сулфат и концентрирани со отпарување на растворувачот на ротоевапоратор (слика 10 в) до волумен од околу 10 mL. Потоа конечните екстракти се собрани во тиквички од 25 mL кои се дополнети со *n*-хексан и анализирани. На ист начин се екстрахирани полуиспарливите органски соединенија задржани на адсорбентите од полиуретанска пена и Radiello адсорбентите од активен јаглен.

За анализа на испарливите органски соединенија како внатрешен стандард е користен анизол со концентрација 995 mg/L, подготвен со разредување на 100 μL анизол до 100 mL со дихлорометан. Пред екстракцијата директно кон секој адсорбент се

додадени 10 μL од растворот од анизол, а потоа задржаните соединенија на атсорбентот се екстрахирани со дихлорометан (слика 10 а). Потоа екстрактите се префрлени во шишенца за гасна хроматографија и анализирани.



Слика 10. Екстракција на: а) VOCs; б) SVOCs; в) концентрирање на екстрактите од SVOCs.

3.5 Анализа со гасна хроматографија

Анализата на VOCs е извршена со гасен хроматограф Agilent 8890N спрегнат со масен спектрометар 5977B како детектор. Како мобилна фаза е користен хелиум со чистота $\geq 99,999\%$ при константен проток од 1 mL/min. Користено е разделно (анг. split) инјектирање (1:2) и волуменот на инјектирање е 2 μL .

Температурата на инјекторот е 240 $^{\circ}\text{C}$ и е користено програмирано покачување на температурата на печката:

| Чекор ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) | Температура ($^{\circ}\text{C}$) | Време на задржување (min) |
|--|---------------------------------------|------------------------------|
| | 80 | 2 |
| 15 | 150 | 0 |
| 5 | 250 | 0 |
| 2 | 300 | 5 |

Користена е електронска јонизација и напонот на јонизацискиот извор е 953,3 eV, а температурите на јонскиот извор и детекторот се 230 $^{\circ}\text{C}$ и 150 $^{\circ}\text{C}$, соодветно. Опсегот на

скенирани маси е од 35-500 m/z . Соединенијата се идентификувани врз основа на нивните ретенциони времиња со споредба со достапни стандарди и врз основа на фрагментите во нивните масени спектри, како и споредба со спектрите во NIST библиотеката (базата) на масени спектри (NIST MS Search 2.3).

За анализа на OCPs и PCBs е користен гасен хроматограф Agilent 8890N со детектор со електронски зафат (GC-ECD). Мобилна фаза е азот (N_2) при константен проток од 0,5 mL/min и притисок од 7,2614 psi. Волуменот на инјектирање е 1 μ L и се користи пулсно неразделно инјектирање (анг. pulsed splitless). Температурата на инјекторот е 210 °C, температурата на детекторот е 350 °C и се користи програмирано покачување на температурата на печката:

| Чекор (°C/min) | Температура (°C) | Време на задржување (min) |
|-------------------|---------------------|------------------------------|
| | 80 | 2 |
| 20 | 180 | 0 |
| 3 | 230 | 0 |
| 10 | 295 | 5 |


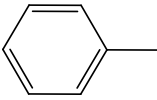
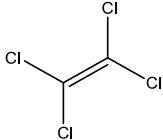
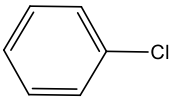
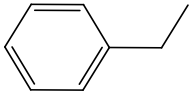

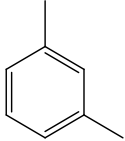
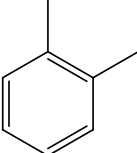
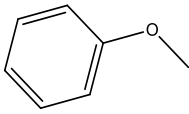
За разделување на анализите од интерес и во двата инструменти се користени капиларни колони HP-5 (во GC-ECD) и HP-5MS UI (во GC-MS) со должина 30 m, внатрешен дијаметар 0,25 mm и дебелина на слојот од стационарната фаза 0,25 μ m со течна стационарна фаза диметил силоксан со (5 %-фенил)-метилполисилоксан имобилизирана на цврста подлога која претставува неполярна до слабо поларна стационарна фаза.

4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

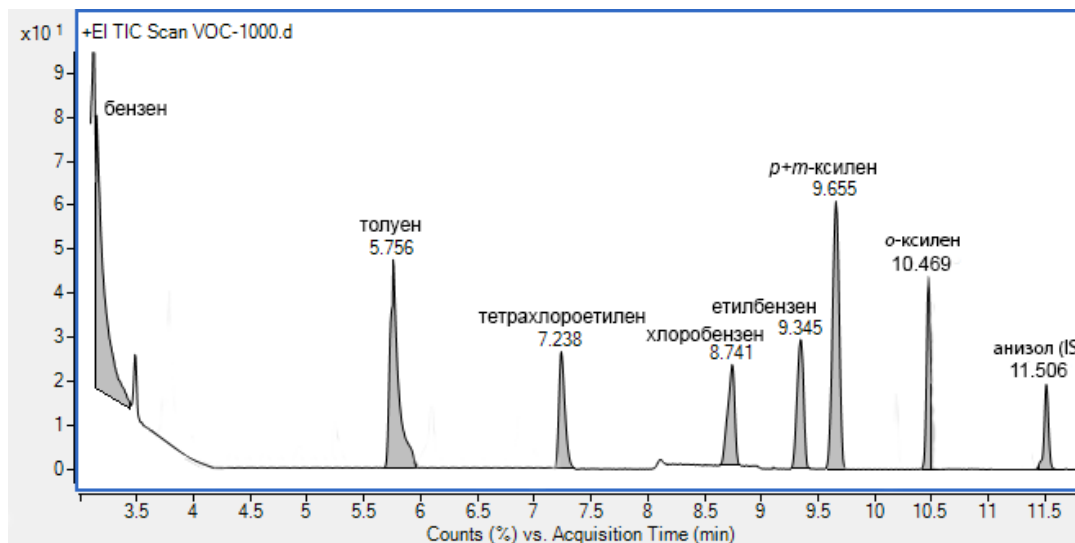
4.1 Оптимизација на хроматографскиот метод за анализа на испарливи органски соединенија

За оптимизација на GC-MS методот за анализа на испарливи органски соединенија е употребен стандарден раствор од бензен, толуен, етилбензен, *p*-ксилен, *m*-ксилен, *o*-ксилен, тетрахлороетилен, хлоробензен и анизол со масена концентрација од 1000 µg/L. Во табела 3 се дадени податоците за секое соединение во смесата (ретенционо време, структурна формула и позначајни пикови во масениот спектар).

Табела 3. Податоци за испарливите органски соединенија во стандардната смеса

| Реден број | Соединение | t_R (min) | Структурна формула | M_r | Позначајни пикови во MS |
|------------|------------------|-------------|---|--------|---|
| 1 | Бензен | 3,187 |  | 78,11 | 78 |
| 2 | Толуен | 5,756 |  | 92,14 | 92; 91 ; 65 |
| 3 | Тетрахлороетилен | 7,238 |  | 165,83 | 166 (164; 168; 170); 129 (131; 133); 94 (96); 82; 59; 47 |
| 4 | Хлоробензен | 8,741 |  | 112,56 | 114; 112 ; 77 |
| 5 | Етилбензен | 9,345 |  | 106,17 | 106 (105); 91 ; 77 |
| 6 | <i>p</i> -Ксилен | 9,655 |  | 106,17 | 106 (105); 91 ; 77 |
| 7 | <i>m</i> -Ксилен | 9,655 |  | 106,17 | 106 (105); 91 ; 77 |
| 8 | <i>o</i> -Ксилен | 10,469 |  | 106,17 | 106 (105); 91 ; 77 |
| 9 | Анизол | 11,506 |  | 108,14 | 108 ; 93; 78; 65 |

Од добиениот хроматограм со оптимизираниот метод (слика 11) се забележува дека соединенијата се добро разделени до базната линија при хроматографската анализа.



Слика 11. Хроматограм на стандардна смеса од ВТЕХ, тетрахлороетилен, хлоробензен и анизол (IS) со $\gamma = 1000 \mu\text{g/L}$.

4.1.1 Повторливост на ретенционото време и површината под пикот

Повторливоста на ретенционото време е определена со пресметување на стандардната девијација на ретенционото време добиено од пет последователни мерења на смеса од VOC стандарди (ВТЕХ, тетрахлороетилен и хлоробензен) со концентрација $8 \mu\text{g/L}$ и стандардната девијација на ретенционото време добиено од последователни мерења на VOC стандарди со концентрација $8 \mu\text{g/L}$, $100 \mu\text{g/L}$, $200 \mu\text{g/L}$, $500 \mu\text{g/L}$, $1000 \mu\text{g/L}$, $2000 \mu\text{g/L}$ и $4000 \mu\text{g/L}$. Во табелите 4 и 5 се прикажани податоците за ретенционите времиња и соодветните стандардни девијации. Од добиените вредности следува дека постои одлична повторливост за ретенционите времиња со најголема RSD од 0,125 %.

Табела 4. Ретенционо време (t_R/min) и стандардна девијација на t_R добиена од 5 повторувања

| | $t_{R(8-1)}/\text{min}$ | $t_{R(8-2)}/\text{min}$ | $t_{R(8-3)}/\text{min}$ | $t_{R(8-4)}/\text{min}$ | $t_{R(8-5)}/\text{min}$ | $t_{R(\text{ср. вред.})}/\text{min}$ | $\sigma(t_R)/\text{min}$ | RSD/% |
|--------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------|
| бензен | / | / | / | / | / | / | / | / |
| толуен | 5,772 | 5,783 | 5,783 | 5,767 | 5,772 | 5,775 | 0,007 | 0,125 |
| етилбензен | 9,297 | 9,297 | 9,297 | 9,297 | 9,286 | 9,295 | 0,005 | 0,053 |
| <i>p+m</i> -ксилен | 9,607 | 9,597 | 9,618 | 9,597 | 9,596 | 9,603 | 0,010 | 0,099 |
| <i>o</i> -ксилен | 10,479 | 10,481 | 10,49 | 10,49 | 10,474 | 10,483 | 0,007 | 0,067 |
| анизол (IS) | 11,447 | 11,442 | 11,447 | 11,447 | 11,442 | 11,445 | 0,003 | 0,024 |
| тетрахлороетилен | 7,2540 | 7,2500 | 7,2480 | 7,2610 | 7,2430 | 7,251 | 0,007 | 0,093 |
| хлоробензен | 8,505 | 8,495 | 8,517 | 8,513 | 8,497 | 8,505 | 0,010 | 0,113 |

Табела 5. Ретенционо време (t_R /min) и стандардна девијација на t_R добиени за различни концентрации

| | $t_{R(8)}/\text{min}$ | $t_{R(100)}/\text{min}$ | $t_{R(200)}/\text{min}$ | $t_{R(500)}/\text{min}$ | $t_{R(1000)}/\text{min}$ | $t_{R(2000)}/\text{min}$ | $t_{R(4000)}/\text{min}$ | $t_{R(\text{ср. вред.})}/\text{min}$ | $\sigma(t_R)/\text{min}$ | RSD/% |
|--------------------|-----------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-------|
| бензен | / | 3,167 | 3,173 | 3,183 | 3,167 | 3,247 | 3,225 | 3,194 | 0,034 | 1,065 |
| толуен | 5,775 | 5,751 | 5,762 | 5,761 | 5,756 | 5,772 | 5,751 | 5,761 | 0,010 | 0,167 |
| етилбензен | 9,295 | 9,281 | 9,286 | 9,286 | 9,281 | 9,292 | 9,276 | 9,285 | 0,007 | 0,071 |
| <i>p+m</i> -ксилен | 9,603 | 9,597 | 9,602 | 9,596 | 9,591 | 9,602 | 9,591 | 9,597 | 0,005 | 0,053 |
| <i>o</i> -ксилен | 10,483 | 10,468 | 10,479 | 10,474 | 10,468 | 10,474 | 10,469 | 10,474 | 0,006 | 0,055 |
| анизол (IS) | 11,445 | 11,437 | 11,442 | 11,436 | 11,437 | 11,447 | 11,437 | 11,440 | 0,004 | 0,039 |
| тетрахлороетилен | 7,251 | 7,264 | 7,259 | 7,254 | 7,238 | 7,174 | 7,166 | 7,229 | 0,041 | 0,574 |
| хлоробензен | 8,505 | 8,671 | 8,666 | 8,671 | 8,741 | 8,753 | 8,811 | 8,688 | 0,097 | 1,118 |

Повторливоста на површините под пиковите за сите аналити е определена со пресметување на стандардна девијација и релативната стандардна девијација (во %) од пет последователни мерења на смеса од VOC стандарди (ВТЕХ, тетрахлороетилен, хлоробензен) со ниска концентрација од 8 $\mu\text{g/L}$. Во табела 6 се прикажани податоците за површините под пиковите и соодветните стандардни девијации. Од добиените вредности се забележува добра повторливост на површините под пиковите помала од 15 % за сите соединенија.

Табела 6. Површина под пик, стандардна девијација и релативна стандардна девијација (во %) добиена од 5 повторувања

| | Површина | | | | | | Средна вредност | σ | RSD/% |
|--------------------|----------|---------|---------|---------|---------|---------|-----------------|----------|-------|
| | 8-1 | 8-2 | 8-3 | 8-4 | 8-5 | | | | |
| толуен | 3470,71 | 3713,27 | 3082,93 | 3459,92 | 3418,79 | 3429,12 | 225,48 | 6,58 | |
| етилбензен | 2063,60 | 2707,38 | 2765,41 | 2351,54 | 2430,85 | 2463,76 | 284,67 | 11,55 | |
| <i>p+m</i> -ксилен | 3073,75 | 4051,23 | 3573,00 | 3366,17 | 3559,86 | 3524,80 | 356,82 | 10,12 | |
| <i>o</i> -ксилен | 1575,04 | 1678,80 | 2224,73 | 1756,48 | 1976,10 | 1842,23 | 259,65 | 14,09 | |
| тетрахлороетилен | 1491,23 | 1532,45 | 1623,70 | 1593,60 | 1745,08 | 1597,21 | 97,48 | 6,10 | |
| хлоробензен | 1401,65 | 1596,77 | 1634,09 | 1530,87 | 1604,82 | 1553,64 | 92,97 | 5,98 | |

4.1.2 Начини на квантификација

При воведување на хроматографските методи важно е да се земе предвид начинот на квантификација, односно дали да се користи метод на надворешна калибрација (калибрациона права) или внатрешен стандард. При надворешна калибрација се прикажува зависноста на одговорот на секој аналит од неговата концентрација при што се добива калибрациона права. За разлика од тоа, при користење на методот на внатрешен стандард се одбира соодветен внатрешен стандард кој е структурен или изотопски аналог на аналитот и се додава во сите стандардни раствори и примероци пред

нивниот преттретман, а при квантификацијата се користи релативниот фактор на одговор на детекторот за даден аналит во однос на внатрешниот стандард.

Предноста на квантификацијата со надворешен стандард е во тоа што нема причина за загриженост поради можноста за преклопување на внатрешниот стандард со аналитите во примерокот, бидејќи стандардните раствори се анализираат одделно од примероците. Освен тоа, најголем дел од аналитите кои се користат за надворешна калибрација се лесно достапни. Сепак, целта е да се одржат идентични експериментални услови при анализата на примероците и стандардите. Дури и ако претпоставиме дека се постигнуваат стабилни услови на инструментот, подготовката на примерокот, која вклучува неколку чекори (екстракција и сепарација), може да доведе до загуба на примерокот, онечистување (на еден од друг примерок) и составот на матрицата на анализираниот примерок може да варира. Сите овие фактори можат да придонесат за разлики на анализираниот раствор од примерокот од растворот кој се користи како надворешен стандард. Според тоа, квантификацијата само со надворешен стандард не е најдобар избор за анализа на комплексен систем. Со внатрешните стандарди може да се компензира ова ако тие се додадат во примерокот на почетокот на неговата подготовка [68]. Внатрешен стандард во аналитичката хемија е супстанца која се додава во познато количество во примероците, слепата проба и стандардните раствори за калибрација при хемиската анализа [69]. Внатрешниот стандард кој се користи треба да даде сигнал кој е во најголем дел сличен со тој на аналитот, но доволно различен така што инструментот да може да ги разликува двата сигнали. И внатрешниот стандард и аналитот се анализираат истовремено за да се компензира за можните варијации на експерименталните услови во текот на целиот процес на подготовка и анализа на примерокот. Внатрешните стандарди се широко користени во хроматографијата и поради разликите во репродуцибилноста на примерокот инјектиран во хроматографот. Сите овие промени треба да влијаат врз внатрешниот стандард до ист степен како и врз аналитот, така што односот на количеството на стандардот и аналитот да остане константно. Површината под пикот на внатрешниот стандард е пропорционална со количеството на истиот во примерокот. Неопходен прв чекор е да се определи факторот на одговор на детекторот преку анализа на примерок подготвен со позната концентрација на аналитот и внатрешниот стандард.

Предноста на квантификацијата со внатрешен стандард е едноставноста и точноста поради истовременото третирање и анализа на внатрешниот стандард и

аналитот од интерес. Не е потребна калибрациона крива. Сепак, изборот на соодветен внатрешен стандард за анализата некогаш може да биде тежок.

Најдобар начин за да се избере дали е подобро да се примени квантификација преку надворешна калибрација или внатрешен стандард е да се оценат двата пристапи [70]. За таа цел треба најпрво да се определат линеарноста на методот и релативните фактори на одговор на детекторот за целните аналити.

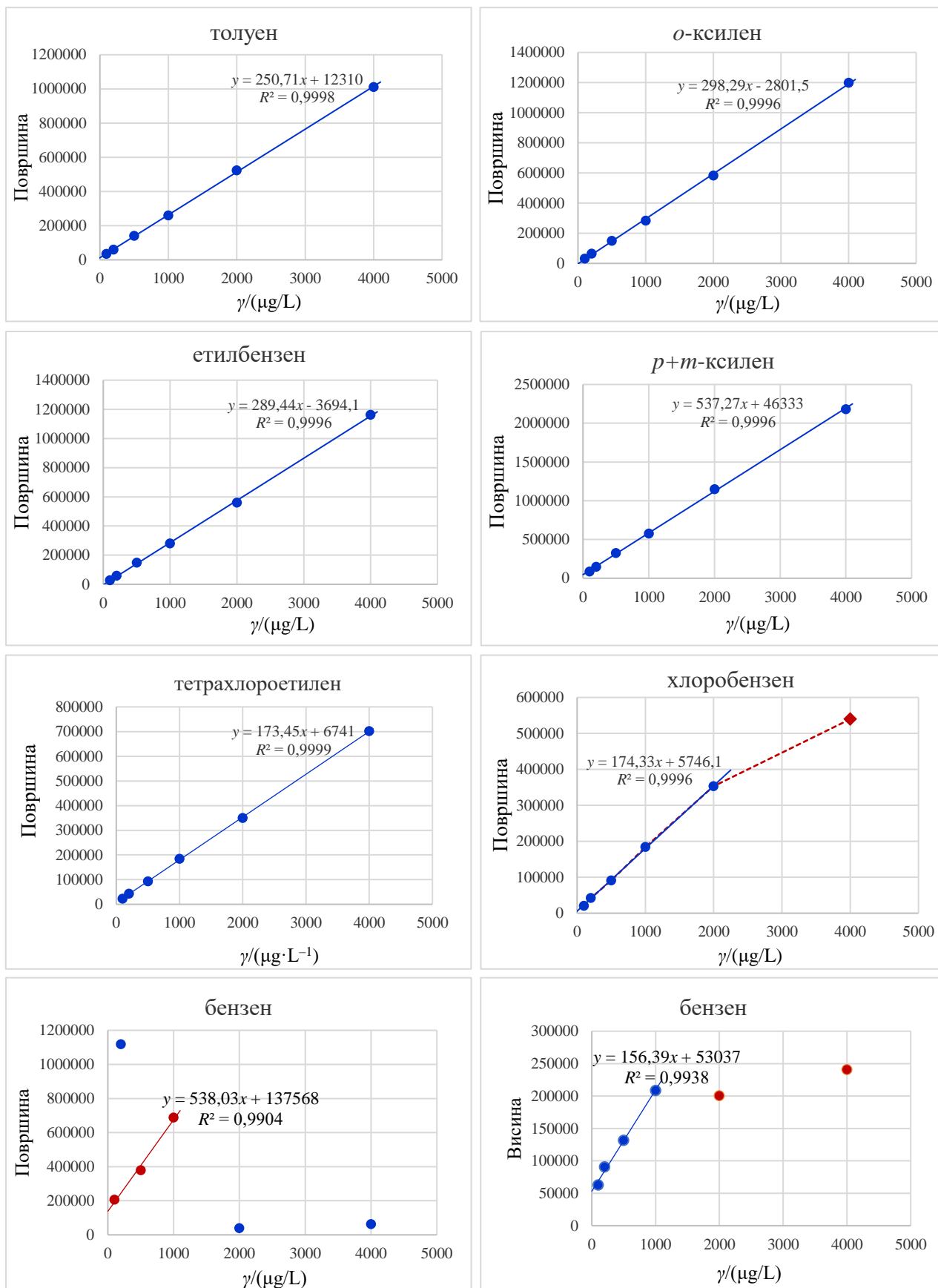
4.1.3 Линеарност

Линеарноста се дефинира како капацитет на аналитичкиот метод да даде резултати директно пропорционални со концентрацијата или количеството на аналитот во дефинираниот опсег [71]. Со цел да се определи линеарноста на методот подготвени се раствори од стандарди со концентрации во опсег во кој се очекува да се наоѓаат концентрациите на аналитите во реалните примероци. За таа цел (за прелиминарни мерења) се поставени два Radiello атсорбенти на една локација во Скопје (Ново Лисиче) кои се изложени на амбиенталниот воздух 4 недели во периодот ноември-декември 2020 година. Оваа локација е одбрана бидејќи според податоците на Министерството за животна средина и просторно планирање степенот на загадување на воздухот вообичаено е највисок во зимскиот период од годината токму на оваа локација во Скопје [72]. После тоа атсорбентите се анализирани и концентрациите на задржаните соединенија во екстрактите се пресметани според методот на внатрешен стандард (Табела 7).

Табела 7. Концентрации на VOCs во растворот добиени со екстракција на атсорбентите поставени во Ново Лисиче (4 недели, ноември-декември 2020)

| | Соединение | γ ($\mu\text{g/L}$) | | Соединение | γ ($\mu\text{g/L}$) |
|----|-----------------------------|------------------------------|----|------------------------|------------------------------|
| 1 | 2-Метилбутан | 1977,76 | 14 | <i>n</i> -Пропилбензен | 1660,80 |
| 2 | Бензен | 2664,64 | 15 | Етил метил бензен | 2841,40 |
| 3 | <i>n</i> -Хептан | 1535,27 | 16 | С6-С3 | 1856,78 |
| 4 | Хлорометил ацетат | 608,48 | 17 | С6-С3 | 1096,15 |
| 5 | Метилциклохексан | 869,51 | 18 | Триметил бензен | 2781,95 |
| 6 | Толуен | 3129,10 | 19 | <i>n</i> -Декан | 2215,98 |
| 7 | <i>n</i> -Октан | 734,92 | 20 | <i>p</i> -Цимен | 872,23 |
| 8 | Бутил ацетат | 2096,02 | 21 | Лимонен | 3005,11 |
| 9 | 2-Фурфурал | 2139,55 | 22 | С6-С4 | 941,56 |
| 9 | Етилбензен | 2854,17 | 23 | С6-С4 | 797,83 |
| 10 | <i>p</i> + <i>m</i> -Ксилен | 2734,24 | 24 | <i>n</i> -Ундекан | 3053,14 |
| 11 | <i>o</i> -Ксилен | 2906,92 | 25 | <i>n</i> -Додекан | 1121,47 |
| 12 | <i>n</i> -Нонан | 2203,75 | 26 | <i>n</i> -Тридекан | 517,85 |
| 13 | α -Пинен | 2562,01 | 27 | <i>n</i> -Тетрадекан | 3145,42 |

Пресметаните концентрации на ВТЕХ (а и другите VOCs) се под 3200 $\mu\text{g/L}$, па затоа за проверка на линеарноста на методот се подготвени 6 стандардни раствори кои содржат ВТЕХ, терахлороетилен и хлоробензен со концентрации во опсег од 100 $\mu\text{g/L}$ до 4000 $\mu\text{g/L}$ (100 $\mu\text{g/L}$, 200 $\mu\text{g/L}$, 500 $\mu\text{g/L}$, 1000 $\mu\text{g/L}$, 2000 $\mu\text{g/L}$ и 4000 $\mu\text{g/L}$) во кои е додаден и анизол како внатрешен стандард. Концентрацијата на внатрешниот стандард во сите стандардни раствори е иста (1990 $\mu\text{g/L}$). Потоа овие раствори се инјектирани во гасниот хроматограф. Во гасна хроматографија површината под пикот на анализот во хроматограмот е пропорционална со количеството (концентрацијата) на анализот во растворот кој е инјектиран во гасниот хроматограф [73]. Со примена на ова и добиените податоци се конструирани калибрациони криви за секој анализ во растворите, така што на апсцисата е нанесена теоретската концентрација на анализот, а на ординатата интегрираната површина под пикот на анализот. Потоа со примена на регресиона анализа се најдени равенките на калибрационите прави. Линеарноста е изразена преку коефициентот на детерминација, кој за сите анализи е $R^2 \geq 0,999$. Калибрационите прави, нивните равенки и коефициентите на детерминација се дадени на слика 12.



Слика 12. Калибрациони прави на ВТЕХ, тетрахлороетилен и хлоробензен.

Постои добра линеарна зависност меѓу површините во хроматограмите и концентрациите на аналитите во целиот концентрациски опсег за сите соединенија со исклучок на хлоробензен (во концентрациски опсег над 2000 $\mu\text{g/L}$) и бензен. Во хроматограмите се јави преклопување на пикот на бензен и интензивниот пик на дихлорометан кој е користен како растворувач, и поради тоа не може добро да се интегрира површината под пикот на бензен, па веројатно заради тоа се појавува оваа нелинеарност. Доколку се прикаже зависноста на висината на пикот од бензен од концентрацијата, постои линеарна зависност во интервалот од 100 $\mu\text{g/L}$ до 1000 $\mu\text{g/L}$.

Поради неодредените грешки во сигналот, регресионата права во општ случај не минува точно низ секоја точка. Кумулативното отстапување на податоците од регресионата права е пропорционално со неодреденоста на регресијата. Најкорисен начин за да се прикаже неодреденоста во регресионата анализа е да се земе предвид ефектот на неодредените грешки врз наклонот на калибрационата права a и отсечокот од ординатата b , кои се изразуваат како стандардна девијација [73]. Со примена на овие стандардни девијации може да се утврдат интервалите на доверба за очекуваниот наклон a ($a_1 = a \pm t\sigma_a$) и отсечок b ($b_1 = b \pm t\sigma_b$), при што t -вредноста се одбира за дадено ниво на доверба α и $n-2$ степени на слобода. Во овој случај пресметките се направени за ниво на доверба 95 % и $n = 6-2 = 4$ степени на слобода. Добиените вредности се дадени во табела 8.

Табела 8. Интервали на доверба за наклонот a и отсечокот b на калибрационите прави при $\alpha = 0,05$, 4 степени на слобода ($t = 2,78$) за ВТЕХ и тетрахлороетилен и 3 степени на слобода за хлоробензен ($t = 3,18$)

| | толуен | етилбензен | $p+m$ -ксилен | o -ксилен | тетрахлороетилен | хлоробензен |
|------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
| a | 250,71 | 289,44 | 537,27 | 298,29 | 173,45 | 174,33 |
| σ_a | 1,75 | 2,96 | 5,39 | 2,99 | 0,92 | 2,05 |
| a_1 | 250,71 \pm 4,88 | 284,99 \pm 8,22 | 537,27 \pm 15,00 | 298,29 \pm 8,31 | 173,45 \pm 2,56 | 174,33 \pm 6,54 |
| b | 12310 | -3694,10 | 46332,94 | -2801,52 | 6741,01 | 5746,10 |
| σ_b | 3305,39 | 5569,79 | 10163,87 | 5630,25 | 1732,51 | 2115,39 |
| b_1 | 12310 \pm 9188,97 | -3694,10 \pm 15484,03 | 46332,94 \pm 28255,57 | -2801,52 \pm 15652,11 | 6741,01 \pm 4816,39 | 5746,10 \pm 6726,94 |
| R^2 | 0,9999 | 0,9998 | 0,9998 | 0,9998 | 0,9999 | 0,9998 |

Апсолутниот одговор на MS како детектор е помалку стабилен како функција од времето во споредба со оној на пламен-јонизациски детектор. Ова е генерално познато, но ретко е документирано колкава е оваа нестабилност и во колкава мерка влијае врз точната квантификација. Едноставен пристап за да се реши ова е употребата на внатрешен стандард кој може да компензира за нестабилноста на детекторот како

функција од времето [74]. Пресметани се релативните фактори на одговор на детекторот-RRF (анг. relative response factor) за секој аналит за секое од шесте концентрациски нивоа (100 µg/L, 200 µg/L, 500 µg/L, 1000 µg/L, 2000 µg/L и 4000 µg/L) во однос на анизол како внатрешен стандард (со $\gamma = 1990 \mu\text{g/L}$) според следната формула [75]:

$$RRF = \frac{A_a \cdot \gamma_{IS}}{A_{IS} \cdot \gamma_a}$$

каде што:

A_a = површина под пикот на аналитот во хроматограмот,

γ_{IS} = концентрација на внатрешниот стандард (IS) во стандардниот раствор (µg/L),

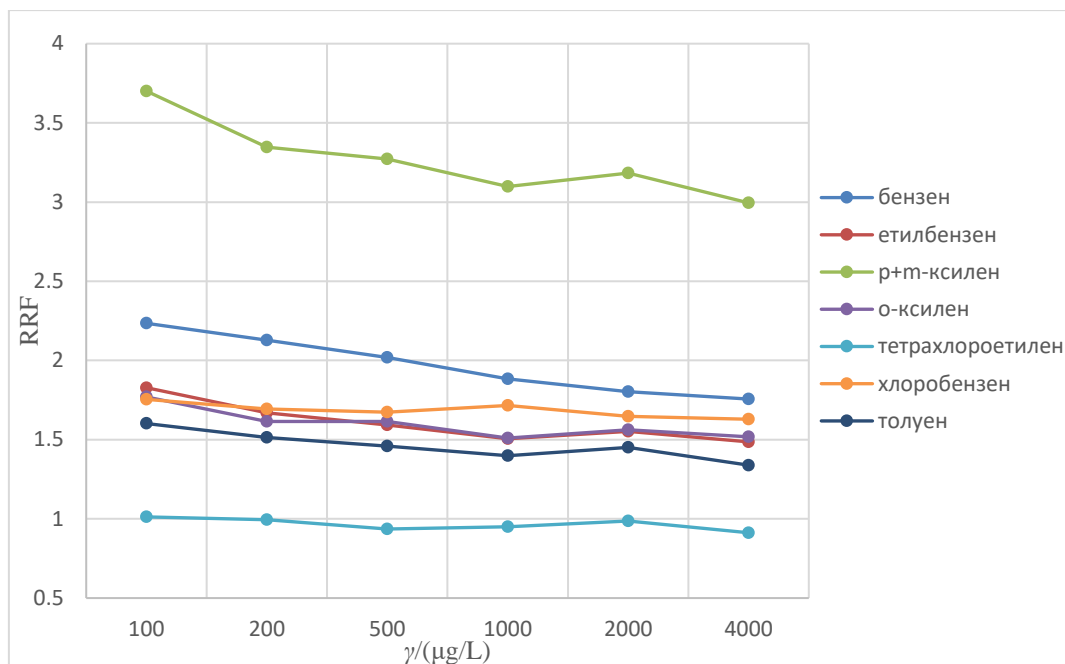
A_{IS} = површина под пикот на внатрешниот стандард (IS) во хроматограмот,

γ_a = концентрација на аналитот во стандардниот раствор (µg/L).

Добиените вредности за RRF се прикажани во табела 9, при што индексот покрај RRF ја означува масената концентрација на соединението во растворот изразена во µg/L. На пример RRF₁₀₀ за толуен означува релативен фактор на одговор на детекторот за толуен во однос на анизол во раствор во кој концентрацијата на толуен е 100 µg/L. Со анализа на раствор во кој масената концентрација на толуен е 100 µg/L и масената концентрација на внатрешниот стандард (анизол) е 1990 µg/L е добиена вредноста за RRF₁₀₀ како количник од површината под пикот на толуен и површината под пикот на анизол (внатрешен стандард) помножен со количникот од масената концентрација на анизол (1990 µg/L) и толуен (100 µg/L). На сличен начин се пресметани RRF за сите соединенија за сите шест концентрациски нивоа.

Табела 9. Релативни фактори на одговор на детекторот за ВТЕХ во однос на анизол како внатрешен стандард

| Соединение | RRF ₁₀₀ | RRF ₂₀₀ | RRF ₅₀₀ | RRF ₁₀₀₀ | RRF ₂₀₀₀ | RRF ₄₀₀₀ | RRF _{ср.вред.} | RSD % |
|-----------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------------|--------|
| бензен | 2,2346 | 2,1279 | 2,0189 | 1,8839 | 1,8022 | 1,7563 | 1,9706 | 9,5897 |
| толуен | 1,6018 | 1,5144 | 1,4589 | 1,3983 | 1,4507 | 1,3390 | 1,4605 | 6,2452 |
| етилбензен | 1,8280 | 1,6689 | 1,5926 | 1,5051 | 1,5525 | 1,4861 | 1,6055 | 7,9198 |
| <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 3,7004 | 3,3460 | 3,2710 | 3,0975 | 3,1837 | 2,9950 | 3,2656 | 7,5475 |
| <i>o</i> -ксилен | 1,7697 | 1,6142 | 1,6153 | 1,5101 | 1,5624 | 1,5173 | 1,5982 | 5,9718 |
| тетрахлороетилен | 1,0123 | 0,9945 | 0,9356 | 0,9499 | 0,9865 | 0,9123 | 0,9652 | 3,9964 |
| хлоробензен | 1,7543 | 1,6945 | 1,6732 | 1,7165 | 1,6470 | 1,6288 | 1,6857 | 2,7344 |



Слика 13. Зависност на RRF од концентрацијата на аналитите.

Од табела 9 и слика 13 може да се забележи дека о-ксилен и етилбензен имаат многу слични вредности за RRF, а блиска е и вредноста на RRF за толуен. Релативната стандардна девијација на RRF за сите соединенија е $\leq 10\%$, што е во согласност со вообичаените барања во стандардните методи RSD на RRF да е под 20% [76] или 30% [75, 77] за да може да се примени квантификација врз основа на просечниот релативен фактор на одговор на детекторот за даден аналит.

Со ова е овозможено анизол да се користи за квантификација на испарливите органски соединенија во примероците.

4.1.4 Споредба на двата начини на квантификација

Со цел да се споредат двата пристапи на квантификација според методот на надворешна калибрација со калибрациона права и внатрешен стандард се пресметани предвидените концентрации (анг. back-calculation) на секој од шесте стандарди со примена на двата методи.

Концентрациите на аналитите по методот на калибрациона права се определени со замена на површините под пиковите во равенката на права за секој аналит:

$$\gamma_a = \frac{A_a - b}{a}$$

каде што:

γ_a – масена концентрација на аналитот ($\mu\text{g/L}$),

A_a – површина под пикот на анализот во хроматограмот,

b – отсечок на калибрационата права,

a – наклон на калибрационата права.

Определувањето на концентрациите по методот на внатрешен стандард е направено според следната формула:

$$\gamma_a = \frac{A_a}{A_{IS}} \cdot \frac{\gamma_{IS}}{RRF_a}$$

каде што:

γ_a – масена концентрација на анализот ($\mu\text{g/L}$),

γ_{IS} – масена концентрација на внатрешниот стандард ($\mu\text{g/L}$),

A_a – површина под пикот на анализот во хроматограмот,

A_{IS} – површина под пикот на внатрешниот стандард во хроматограмот,

RRF_a – релативен фактор на одговор на детекторот за анализот а.

Разликата помеѓу предвидената концентрација со методот и номиналната концентрација ја дава грешката која е поврзана со концентрацијата на секој стандард предвидена со методот за квантификација. Оваа разлика може да се искористи за да се пресмета релативната грешка како количник од оваа вредност и номиналната концентрација. Овој параметар бил претходно применуван во аналитичката литература со цел да се добие претстава за степенот на грешка кога се користи предложената регресиона равенка [78]. Според некои документи за да се верифицира линеарниот опсег овие релативни грешки мора да бидат помеѓу $\pm 15\%$ за целиот опсег на калибрација, а $\pm 20\%$ во близина на границата на квантификација [79, 80]. Во табела 10 се дадени пресметаните концентрации на стандардните раствори од ВТЕХ, тетрахлороетилен и хлоробензен според методот на калибрациона права и внатрешен стандард (IS) и релативните грешки во однос на номиналната масена концентрација. На слика 14 се графички прикажани истите вредности за подобра визуелна претстава. Испрекинатите линии на сликата ги означуваат препорачаните гранични вредности за релативната грешка од $\pm 15\%$.

Табела 10. Определени масени концентрации на VOCs и релативни грешки (RE/%) во однос на номиналната масена концентрација (γ_n) според методот на калибрациона права (γ_{kal}) и внатрешен стандард (γ_{is})

толуен

| γ_n ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | γ_{kal} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) | γ_{is} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) |
|--|--|--------|---|--------|
| 96 | 87,46 | -8,90 | 83,31 | -13,22 |
| 200 | 188,38 | -5,81 | 193,90 | -3,05 |
| 500 | 509,92 | 1,98 | 478,52 | -4,30 |
| 1000 | 988,73 | -1,13 | 957,40 | -4,26 |
| 2000 | 2038,40 | 1,92 | 2013,42 | 0,67 |
| 4000 | 3983,26 | -0,42 | 3959,36 | -1,02 |

етилбензен

| γ_n ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | γ_{kal} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) | γ_{is} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) |
|--|--|--------|---|--------|
| 96 | 106,65 | 11,10 | 90,58 | -5,65 |
| 200 | 213,84 | 6,92 | 196,75 | -1,62 |
| 500 | 522,31 | 4,46 | 449,52 | -10,10 |
| 1000 | 979,66 | -2,03 | 965,51 | -3,45 |
| 2000 | 1947,41 | -2,63 | 2068,77 | 3,44 |
| 4000 | 4027,63 | 0,69 | 3678,46 | -8,04 |

p+*m*-ксилен

| γ_n ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | γ_{kal} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) | γ_{is} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) |
|--|--|--------|---|--------|
| 96 | 109,56 | 14,12 | 83,06 | -13,48 |
| 200 | 189,66 | -5,17 | 217,19 | 8,59 |
| 500 | 520,21 | 4,04 | 542,69 | 8,54 |
| 1000 | 986,54 | -1,35 | 1035,36 | 3,54 |
| 2000 | 1968,50 | -1,58 | 2050,14 | 2,51 |
| 4000 | 3976,16 | -0,60 | 3878,45 | -3,04 |

o-ксилен

| γ_n ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | γ_{kal} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) | γ_{is} ($\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) | RE (%) |
|--|--|--------|---|--------|
| 96 | 82,57 | -13,99 | 84,88 | -11,59 |
| 200 | 223,97 | -11,98 | 219,09 | 9,54 |
| 500 | 508,95 | -1,79 | 463,70 | -7,26 |
| 1000 | 961,50 | 3,85 | 1035,27 | 3,53 |
| 2000 | 1962,69 | 1,87 | 1978,85 | -1,06 |
| 4000 | 4025,50 | -0,64 | 3936,59 | -1,59 |

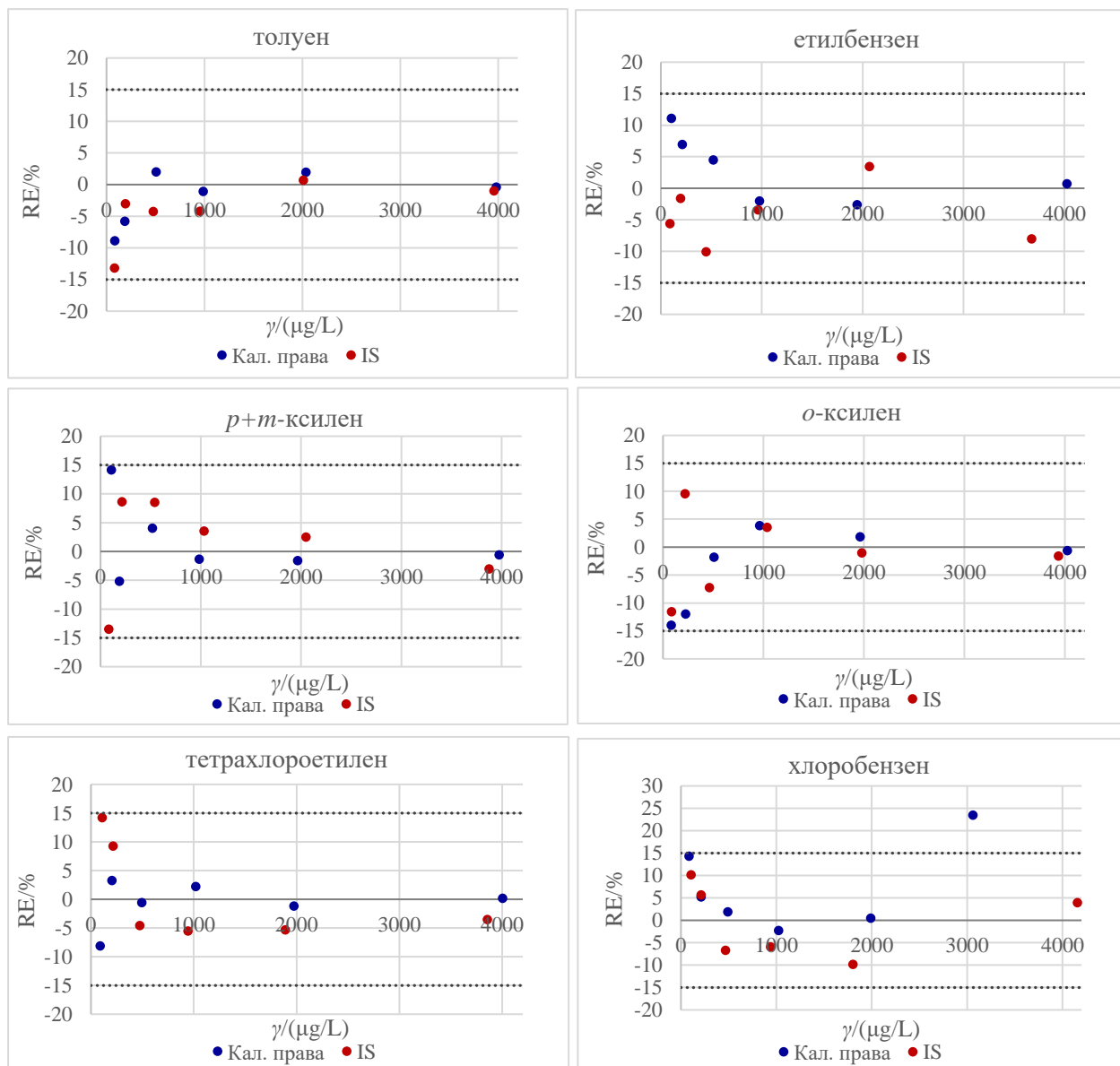
Табела 10 (продолжение)

тетрахлороетилен

| $\gamma_n (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\gamma_{kal} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | RE (%) | $\gamma_{is} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | RE (%) |
|--|--|--------|---|--------|
| 96 | 91,87 | -8,13 | 109,63 | 14,20 |
| 200 | 206,52 | 3,26 | 218,45 | 9,22 |
| 500 | 496,90 | -0,62 | 476,94 | -4,61 |
| 1000 | 1022,19 | 2,22 | 944,56 | -5,54 |
| 2000 | 1975,58 | -1,22 | 1893,28 | -5,34 |
| 4000 | 4006,91 | 0,17 | 3859,24 | -3,52 |

хлоробензен

| $\gamma_n (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | $\gamma_{kal} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | RE (%) | $\gamma_{is} (\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ | RE (%) |
|--|--|--------|---|--------|
| 96 | 85,69 | 14,31 | 105,72 | 10,12 |
| 200 | 210,37 | 5,19 | 211,32 | 5,66 |
| 500 | 490,53 | 1,89 | 466,45 | -6,71 |
| 1000 | 1022,71 | -2,27 | 940,64 | -5,94 |
| 2000 | 1990,67 | 0,47 | 1803,12 | -9,84 |
| 4000 | 3061,97 | 23,45 | 4158,30 | 3,96 |



Слика 14. Релативни грешки на определените концентрации на ВТЕХ, тетрахлороетилен и хлоробензен според методот на калибрациона права и внатрешен стандард во однос на номиналната масена концентрација (испрекинати линии ги означуваат препорачаните гранични вредности за релативната грешка од $\pm 15\%$).

Може да се забележи дека резултатите добиени со двата методи се споредливи (со исклучок на резултатите за концентрациите над $2000 \mu\text{g/L}$ за хлоробензен) и релативните грешки според двата пристапи се во опсег од $\pm 15\%$. Во најголем дел од случаите поголеми се релативните грешки за пониските концентрациски нивоа, особено за $100 \mu\text{g/L}$ и $200 \mu\text{g/L}$, додека со зголемување на концентрацијата на аналитите релативните грешки се намалуваат. Овој проблем веројатно произлегува од високите концентрациски нивоа. За да се надмине ова доколку се работи со пониски концентрации

би било неопходно да се употреби калибрационен опсег со пониски концентрации [78] и пониска концентрација на внатрешен стандард додаден во примерокот.

Со оглед на тоа што резултатите добиени со двата метода се споредливи и претходно споменатите предности на методот на внатрешен стандард, методот на квантификација со анизол како внатрешен е користен за квантификација.

Реалните примероци од животната средина вообичаено содржат дури и стотици испарливи органски соединенија [65, 74]. Покрај предизвикот сите овие соединенија да се идентификуваат точно, се појавува и потешкотијата да се обезбеди калибрациона смеса која ги содржи сите детектирани аналити. Честопати е непрacticalно, многу скапо или дури и невозможно да се обезбедат стандарди за сите идентификувани соединенија [65]. Во овие случаи не е возможно да се пресметаат факторите на одговор на сите аналити со конвенционалните квантитативни GC-MS методи. Во вакви случаи кога нема достапни стандарди за идентификуваните аналити во повеќекомпонентни реални примероци, факторите на одговор се предмет на проценки. Со цел да се квантифицираат аналитите што е можно поточно може да се употреби групирање на аналитите во репрезентативни класи [74].

И во нашето истражување не се достапни стандарди за сите аналити што се најдени во реалните примероци и не може да бидат определени релативните фактори на одговор на детекторот за сите соединенија најдени во примероците. Затоа семиквантитативната анализа на останатите соединенија е извршена според релативниот фактор на одговор на толуен, како најсоодветен [74, 81-84].

4.1.5 Граница на детекција (LOD) и граница на квантификација (LOQ)

Граница на детекција (анг. Limit of Detection, LOD) се изразува како концентрација или количество пресметано од најмалата вредност за аналитичкиот сигнал кој може да се детектира со разумна сигурност при дадена аналитичка процедура [85]. Можни се повеќе пристапи за определување на границата на детекција [71, 86]. Во овој случај LOD е експериментално определена со користење на стандарден раствор од ВТЕХ, тетрахлороетилен и хлоробензен со ниска концентрација од 8 µg/L. Овој раствор е инјектиран пет пати во гасниот хроматограф. Со добиените податоци и примена на следната равенка е пресметана границата на детекција за соединенијата во стандардниот раствор:

$$LOD = s \cdot t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}$$

каде што,

$t_{(n-1, 1-\alpha=0,99)}$ – Студентова t - вредност за едностран тест при ниво на доверба 99 % и стандардна девијација проценета со $n-1$ степени на слобода (во случајов за $n = 5$ вредноста $t_{(4, 1-\alpha=0,99)} = 3,747$)

s – стандардна девијација на повторените мерења

Границата на квантификација (анг. Limit of Quantitation, LOQ) на една аналитичка процедура се дефинира како најмалото количество на аналит во примерокот што може квантитативно да се определи со соодветна точност и прецизност [71]. Границата на квантификација е пресметана преку границата на детекција по следната формула:

$$LOQ = 3,3 \cdot LOD$$

Определените LOD и LOQ се дадени во табела 11. За бензен не се определени границите на детекција и квантификација бидејќи неговиот пик е преклопен со интензивниот пик на дихлорометан во хроматограмот и неговата површина не може добро да се интегрира и квантифицира (слика 11).

Табела 11. Граница на детекција (LOD) и граница на квантификација (LOQ)

| | γ ($\mu\text{g/L}$) | | | | | σ ($\mu\text{g/L}$) | LOD ($\mu\text{g/L}$) | LOQ ($\mu\text{g/L}$) |
|--------------------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | | |
| толуен | 10,84 | 11,66 | 9,52 | 10,80 | 10,66 | 0,76 | 2,86 | 9,45 |
| етилбензен | 7,01 | 7,91 | 8,13 | 6,60 | 6,89 | 0,67 | 2,51 | 8,29 |
| <i>p+m</i> -ксилен | 6,33 | 7,29 | 6,42 | 6,04 | 6,39 | 0,47 | 1,75 | 5,79 |
| <i>o</i> -ксилен | 8,95 | 9,12 | 10,24 | 8,47 | 9,30 | 0,65 | 2,43 | 8,04 |
| тетрахлороетилен | 8,46 | 9,67 | 8,75 | 9,11 | 8,19 | 0,58 | 2,17 | 7,15 |
| хлоробензен | 8,76 | 6,95 | 7,84 | 7,02 | 8,47 | 0,82 | 3,08 | 10,16 |

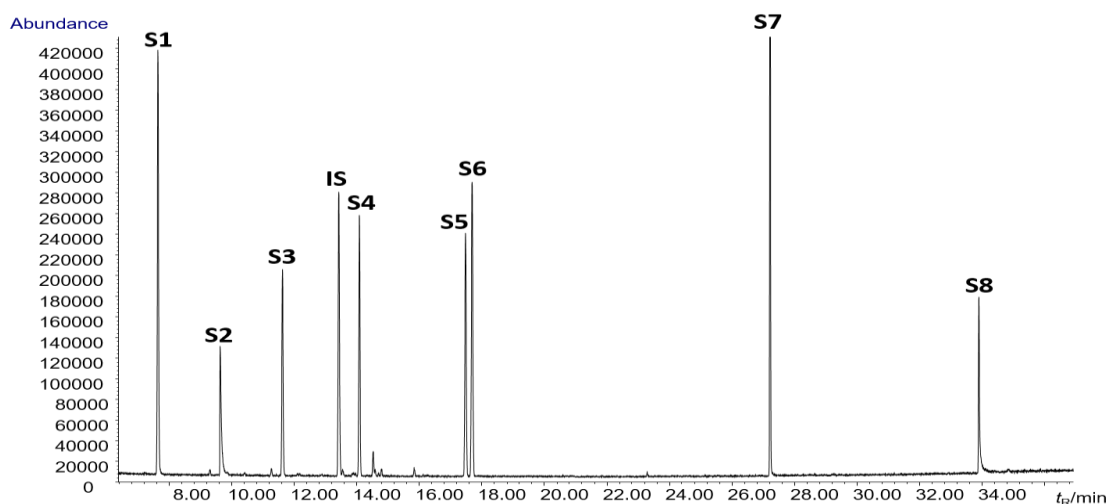
4.2 Оптимизација на постапката за подготовка на примерокот и параметрите за анализа на испарливи органски соединенија

Анализата на испарливи органски соединенија во воздухот во големите градови е сериозен проблем за чие решавање се користат различни пристапи, но првиот чекор секогаш е карактеризација на типот и количеството на овие соединенија. Во ова истражување е користено пасивно земање примерок на атсорбенти со активен јаглен поставени во цилиндрично дифузивно тело од микропорозен полиетилен кој овозможува пасивна дифузија на соединенијата од амбиенталниот воздух и нивно „заробување“ на атсорбентот. Времето на изложеност на атсорбентот и десорпцијата на задржаните соединенија играат клучна улога во текот на земањето на примерокот и неговата подготовка, па затоа во ова истражување е направена оптимизација на овие параметри.

4.2.1 Избор на внатрешен стандард

Приготвена е смеса од стандарди која содржи различни класи на соединенија со цел да се оптимизираат хроматографските услови за разделување на соединенијата за кои се очекува да се најдат во реалните примероци и да се одбере соодветен внатрешен стандард за квантификација. За таа цел се употребени следниве стандардни супстанции: *n*-тетрадекан, толуен, *p*-ксилен, *R*-(+)-лимонен, α -пинен, *p*-цимен, бутил ацетат, дибутил фталат и анизол.

Од хроматограмот (слика 15) се гледа дека соединенијата се добро разделени до базната линија при хроматографската анализа. Пикот од анизол е добро одделен од пиковите на другите соединенија и ова соединение ги задоволува барањата за внатрешен стандард: не се очекува да биде најден во примероци од животната средина [75, 87], неговиот пик е добро одделен во хроматограмот и има слична структура како некои од супстанците во примероците, па затоа се очекува исто однесување при подготовката и анализата на примероците.



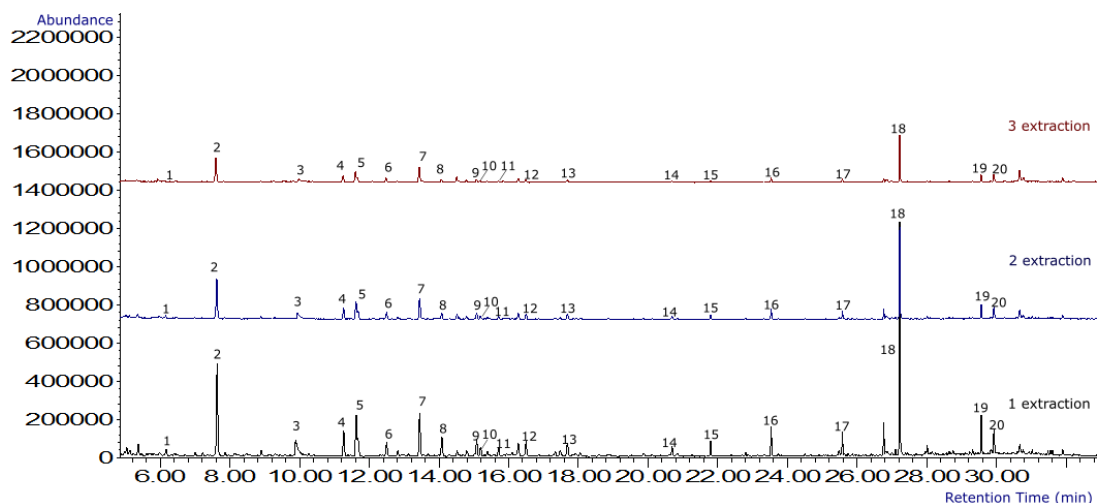
Слика 15. Хроматограм на смесата од стандардни супстанции: S1) толуен; S2) бутил ацетат; S3) *p*-ксилен; IS) анизол; S4) α -пинен; S5) *p*-цимен (C6-C4); S6) лимонен; S7) *n*-тетрадекан; S8) дибутил фталат.

4.2.2 Екстракција на задржаните соединенија од атсорбентот

Активниот јаглен има голема активна површина и комплексна површинска структура која содржи широк опсег на функционални групи, па може да се користи за атсорпција на широк опсег на соединенија [57]. Со оглед на тоа што најголем број од испарливите органски соединенија се хидрофобни, потребни се хидрофобни растворувачи за нивна ефикасна десорпција по пат на екстракција. Целта е да се замени јаглерод дисулфид кој е препорачан растворувач за екстракција со алтернативен растворувач кој

ќе биде подеднакво ефикасен и попогоден за работа. Од оваа гледна точка, дихлорометан (DCM) може да се смета за погоден растворувач за екстракција поради ниската до средна поларност (диполен момент: 1,14 D). Тој е многу добар растворувач за хидрофобни молекули ($\log K_{ow} = 1,25$) и доволно е испарлив (т.в.= 39,6 °C) за да се елуира рано при последователна анализа со гасна хроматографија. Во претходни истражувања била споредена ефикасноста на екстракција на јаглерод дисулфид и дихлорометан за ВТЕХ и било заклучено дека дихлорометан дава најдобри резултати, иако на најголем дел од стационарните фази не може да се избегне коелуирањето на пиковите од бензен и растворувачот. Освен тоа, јаглерод дисулфид дава развлечени пикови, особено на колони со поларни стационарни фази [56]. Заради тоа, е користен дихлорометан кој се покажа како соодветен растворувач за екстракција на испарливите органски соединенија во ова истражување.

Изведени се три последователни екстракции на секој примерок со 2 mL DCM на собна температура. На слика 16 е дадена споредба на хроматограмите добиени со GC-MS после трите последователни екстракции на истиот атсорбент. Од хроматограмите се гледа дека за квантитативна десорпција на сите атсорбирани соединенија, неопходна е втора, па дури и трета екстракција. Затоа, за квантитативна анализа се извршени три екстракции, екстрактите се одделно анализирани и најденото количество од анализите во секој од екстрактите на крај е сумирано.



Слика 16. Хроматограми добиени после првата, втората и третата екстракција за десорпција на испарливи органски соединенија од атсорбентот со DCM. (Идентификувани соединенија и нивните ретенциони времиња се прикжани во табела 12).

Табела 12. Идентификувани соединенија и нивните ретенциони времиња од хроматограмите на слика 16

| Реден број | Соединение | t_R /min | Реден број | Соединение | t_R /min |
|------------|--|------------|------------|--|------------|
| 1 | Метилциклохексан | 6,178 | 11 | C ₆ -C ₃ супституиран бензен | 16,272 |
| 2 | Толуен | 7,650 | 12 | <i>n</i> -Декан | 16,501 |
| 3 | Бутил ацетат | 9,642 | 13 | Лимонен | 17,683 |
| 4 | Етилбензен | 11,262 | 14 | C ₆ -C ₄ супституиран бензен | 20,612 |
| 5 | <i>p</i> + <i>m</i> -Ксилен | 11,662 | 15 | <i>n</i> -Ундекан | 21,690 |
| 6 | <i>o</i> -Ксилен | 12,486 | 16 | <i>n</i> -Додекан | 23,531 |
| 7 | Анизол (IS) | 13,413 | 17 | <i>n</i> -Тридекан | 25,576 |
| 8 | α -Пинен | 14,079 | 18 | <i>n</i> -Тетрадекан | 27,211 |
| 9 | <i>n</i> -Пропилбензен | 14,797 | 19 | Алкан со $n > 14$ | 29,559 |
| 10 | C ₆ -C ₃ супституиран бензен | 15,204 | 20 | Алкан со $n > 14$ | 29,872 |

4.2.3 Време на изложеност на атсорбентот на амбиентален воздух

Времето на изложеност на атсорбентот е уште еден важен параметар кој е оптимизиран при воведувањето на методот. Со цел да се определи идеалното време на изложеност, шест Radiello атсорбенти се поставени на истата локација во урбана област една, две и четири недели (во дупликати) и се анализирани со примена на претходно воведениот метод. Евалуацијата на времето на изложеност на атсорбентите е заснована на проценетите количества на секое детектирано соединение со оглед на тоа што површините под пиковите во хроматограмот се пропорционални со концентрацијата на секоја супстанца во примерокот. Концентрациите на испарливи органски соединенија присутни во примероците од воздух се проценети со примена на оваа зависност и методот на внатрешен стандард. Со оглед на тоа што концентрацијата (c) на додадениот внатрешен стандард во примерокот е позната, како и површините под пиковите на внатрешниот стандард и секое од идентификуваните соединенија (C) и релативниот фактор на одговор на детекторот за аналитите, концентрацијата и масата на секое соединение во екстрактот кое е задржано на атсорбентот може да се пресмета на следниот начин:

$$c(C) = \frac{c(IS)}{RRF(C)} \cdot \frac{A(C)}{A(IS)}$$

$$m(C) = c(C) \cdot V \cdot M(C)$$

Каде што: V – волумен на екстрактот, A – површина, $M(C)$ – моларна маса на соединението.

Експериментално определената маса за секое соединение потоа е искористена за пресметување на неговата концентрација во воздух. Оваа величина зависи од параметрите кои влијаат врз брзината на земање примерок од анализите. Брзината на земање примерок (Q) за пасивните семплери мора да биде позната со цел да се определат просечните концентрации на анализот задржан за определен временски период. За Radiello пасивните семплери била определена брзината на земање примерок (Q) за VOCs при стандардни услови (25 °C и 1013 hPa), а Q_K при вистинската просечна температура во текот на земањето примерок треба да се пресмета [66]. Затоа, просечните концентрации на VOCs за даден временски период (c) се пресметани врз основа на познатото време на изложеност (t) на пасивните семплери, масата на анализот (m) задржана на атсорбентот и брзината на земање примерок (Q):

$$c = \frac{m}{t \cdot Q} \cdot 10^6$$

каде што: c – концентрација на анализот во амбиентален воздух ($\mu\text{g}/\text{m}^3$), m – маса на анализот (μg), Q – брзина на земање примерок ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$), t – време на изложеност (min). Вредностите за Q зададени од производителот (Q_{298}) се коригирани врз основа на просечната температура (T) при периодот на изложеност на атсорбентот со цел да се добие брзината на земање примерок при вистинската температура (Q_K):

$$Q_K = Q_{298} \left(\frac{T}{298} \right)^{1,5}$$

Резултатите за идентификуваните соединенија (име, ретенционо време, релативна молекулска маса и главни фрагменти во масениот спектар и проценетите концентрации во амбиентален воздух) во примероците се дадени во табела 13. Вкупно се идентификувани 26 различни VOCs во анализираниите екстракти, меѓу кои 10 алифатични јаглеводороди, 11 ароматични јаглеводороди, 2 терпени и 2 естери. Од проценетите концентрации на соединенијата може да се забележи дека неразгранетите алкани со долга низа, особено n -тетрадекан, n -додекан и n -тридекан се најзастапени, а следни по застапеност се ароматичните соединенија (толуен, ксилени) и лимонен.

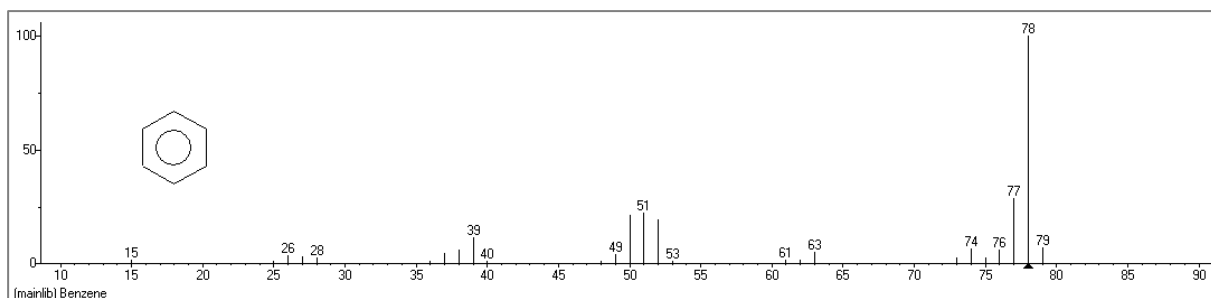
За влијанието на времето на изложеност на атсорбентот, од податоците во табела 13 може да се забележи дека со зголемување на времето на изложеност бројот на соединенија од интерес и нивната маса задржана на филтерот се зголемува за најголем број од соединенијата. Сепак, треба да се води сметка времето на изложеност да не биде предолго, бидејќи тоа може да доведе до заситување на атсорбентот и десорпција на некои од задржаните соединенија.

Табела 13. Проценети концентрации на идентификуваните соединенија во примероците од воздух со податоци за ретенционото време и масените спектри за трите различни периоди на изложеност (1, 2 и 4 недели)

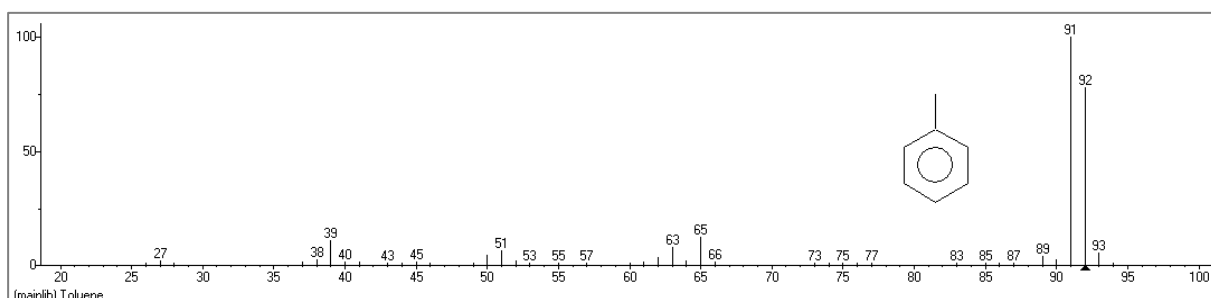
| Група | Соединение | t_R /min | M_r | Детектирани пикови во MS | 1 недела | 2 недели | 4 недели |
|---------------------------|--|------------|----------------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------|----------|
| | | | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | | |
| Алифатични јаглеводороди | 2-Метилбутан | 2,44 | 72,15 | 72; 57; 43 * | 3,316 | 2,83 | 2,972 |
| | <i>n</i> -Хептан | 5,37 | 100,21 | 100; 71; 57; 43 | nd** | 0,334 | 0,635 |
| | <i>n</i> -Октан | 8,90 | 114,23 | 114; 85; 43 ; 29 | 0,598 | 0,177 | 0,507 |
| | <i>n</i> -Нонан | 12,82 | 128,2 | 128; 99; 85; 71; 57; 43 | nd | 0,375 | 0,694 |
| | <i>n</i> -Декан | 16,50 | 142,29 | 142; 113; 99; 85; 71; 57 ; 43 | 1,145 | 1,15 | 2,222 |
| | <i>n</i> -Ундекан | 20,69 | 156,31 | 156; 85; 71; 57 ; 43 | 2,438 | 2,071 | 2,514 |
| | <i>n</i> -Додекан | 23,53 | 170,33 | 170; 85; 71; 57 ; 43 | 57,57 | 27,77 | 15,34 |
| | <i>n</i> -Тридекан | 25,58 | 184,37 | 184; 85; 71; 57 ; 43 | 21,88 | 13,258 | 8,102 |
| | <i>n</i> -Тетрадекан | 27,21 | 198,39 | 198; 85; 71; 57 ; 43 | 236,3 | 124,5 | 77,93 |
| | Метилциклохексан | 6,18 | 98,186 | 98; 83 ; 55 | nd | 0,175 | 0,29 |
| Ароматични јаглеводороди | Бензен | 4,44 | 78,11 | 78 | nd | nd | 0,806 |
| | Толуен | 7,65 | 92,14 | 92; 91 | 4,816 | 4,084 | 5,88 |
| | Етилбензен | 11,26 | 106,17 | 106; 91 | 0,77 | 1,39 | 1,735 |
| | <i>p</i> -Ксилен | 11,62 | 106,16 | 106; 91 | 1,215 | 2,055 | 3,368 |
| | <i>m</i> -Ксилен | 11,67 | 106,16 | | 1,94 | nd | 3,225 |
| | <i>o</i> -Ксилен | 12,49 | 106,16 | | 0,695 | 0,559 | 1,232 |
| | <i>n</i> -Пропилбензен | 14,80 | 120,2 | 120; 91 | nd | 0,326 | 0,812 |
| | Етил метил бензен | 15,07 | 120,19 | 120; 105 | nd | 0,766 | 1,282 |
| | С ₆ -С ₃ (супституиран бензен) | 15,20 | 120,19 | | nd | 0,265 | nd |
| | Триметилбензен | 16,27 | 120,19 | 120; 105 | 1,353 | 0,809 | 1,718 |
| <i>p</i> -Цимен | 17,47 | 134,21 | 134; 119 ; 91 | 0,777 | 0,189 | 0,826 | |
| Терпени | α -Пинен | 14,08 | 136,23 | 136; 121; 105; 93 ; 77; 39 | 1,607 | 1,048 | 1,767 |
| | Лимонен | 17,68 | 136,24 | 136; 121; 107; 93; 79; 68 | 4,496 | 1,787 | 2,356 |
| Деривати на јаглеводороди | Бутил ацетат | 9,64 | 116,16 | 73; 57; 43 | 0,172 | 1,134 | 2,089 |
| | Хлорометил ацетат | 5,95 | 108,52 | 73; 49; 43 | nd | nd | 0,286 |

* – броевите означени со задебелени букви се основните пикови со масените спектри на соединенијата, **nd – не е детектирано

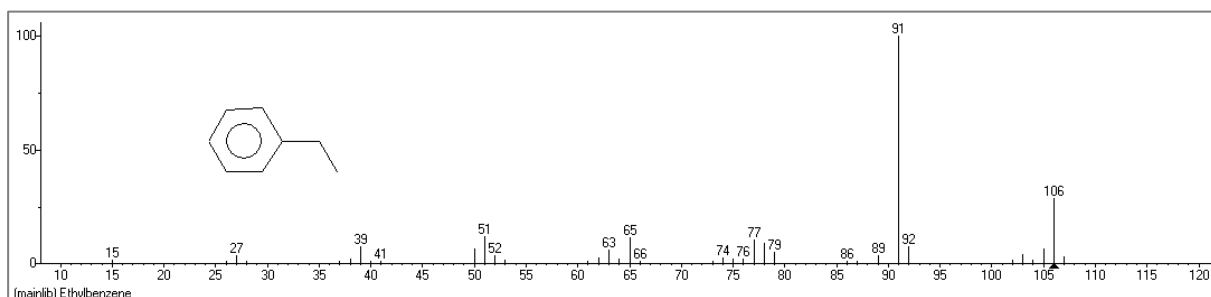
Во продолжение се дадени масените спектри на неколку поважни испарливи органски соединенија кои беа најдени во примероците.



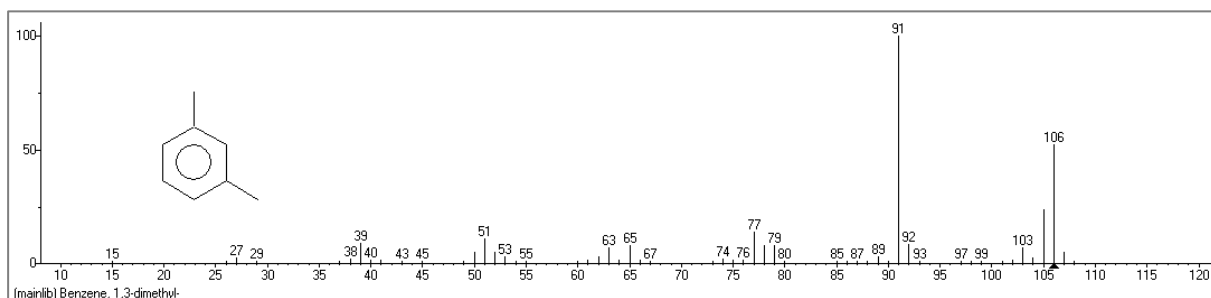
Бензен



Толуен

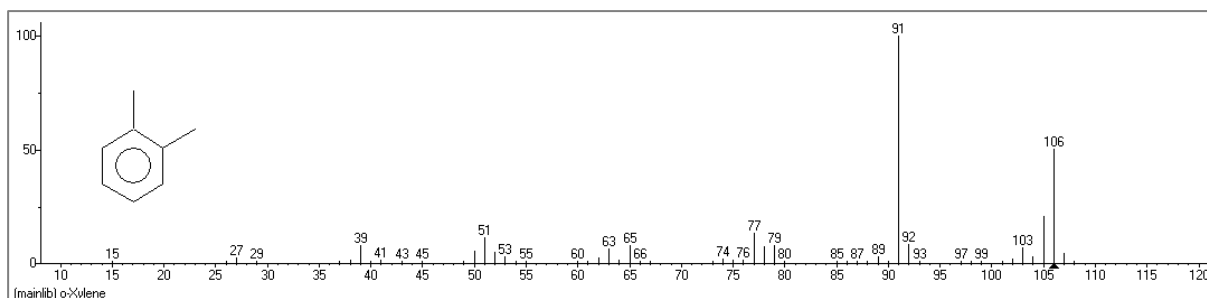


Етилбензен

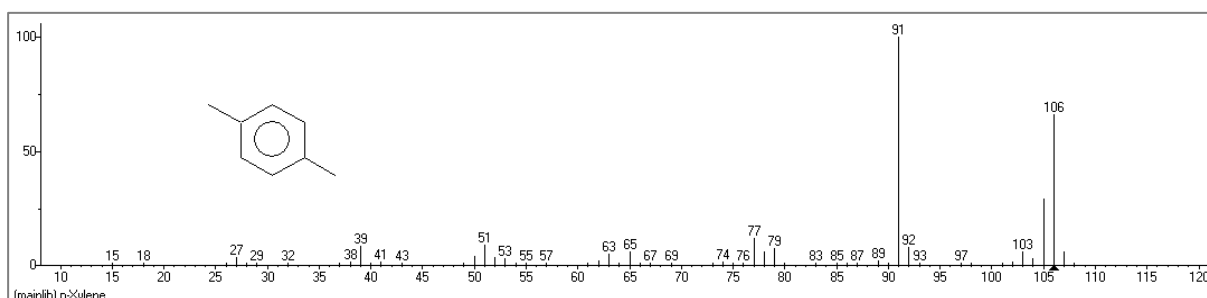


m-Ксилен

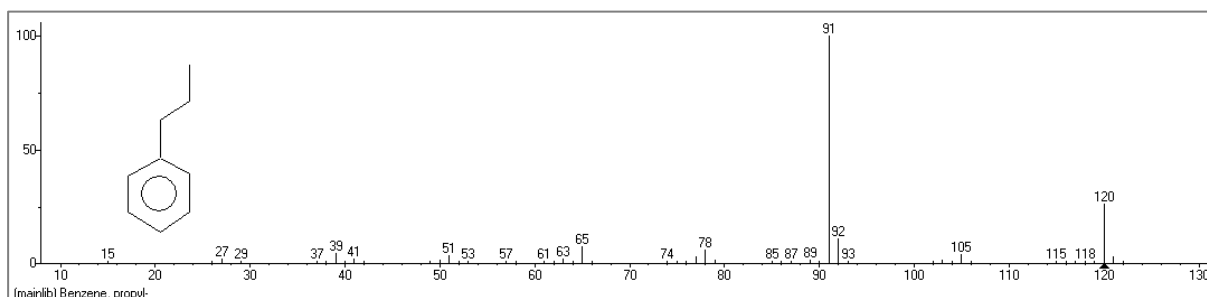
Слика 17. Масени спектри (електронска јонизација) на некои ароматични јаглеводороди најдени во примероците од воздух.



o-Ксилен



p-Ксилен

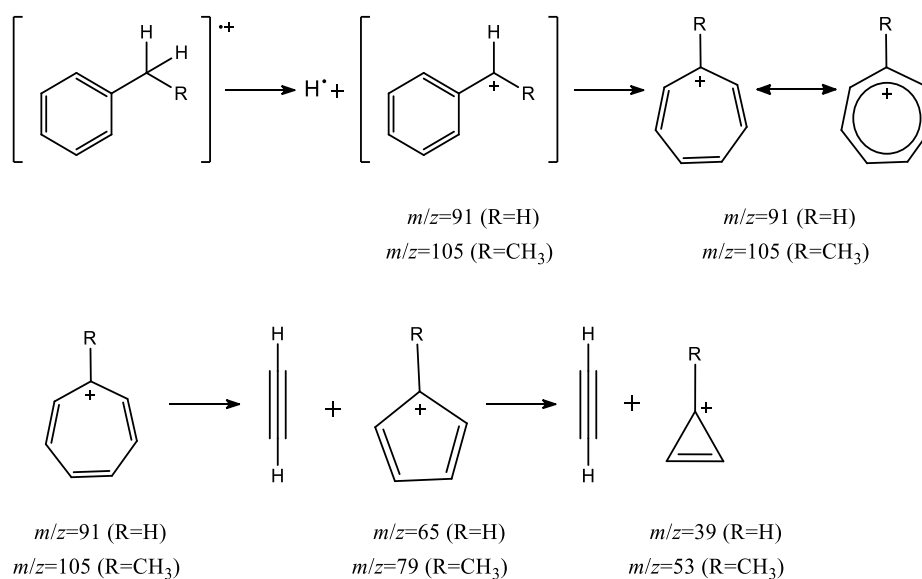


Пропилбензен

Слика 17. Масени спектри на некои ароматични јаглеводороди најдени во примероците од воздух (продолжение).

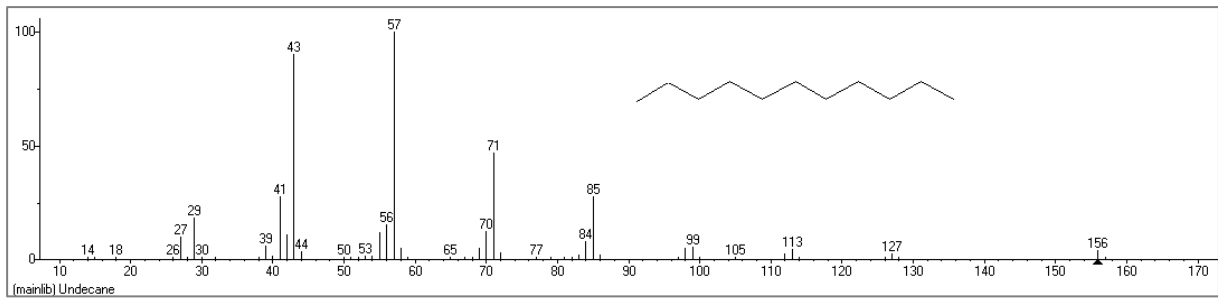
Од масениот спектар на бензен (слика 17) се забележува дека фрагментација на неговиот прстен не се случува во голема мерка бидејќи за ова е потребна голема енергија. Истото важи за масените спектри на сите соединенија кои содржат бензенев прстен. Во масениот спектар на толуен, загубата на водороден атом од молекулскиот јон доведува до интензивен пик на $m/z = 91$. Иако би се очекувало дека овој пик е како резултат на формирање на бензил карбокатион ($C_6H_5CH_2^+$), всушност овој карбокатион претрпува преуредување при што се формира ароматичен тропилиум јон (слика 18). Кога за бензеновиот прстен се поврзани поголеми странични низи, фаворизиран мод на фрагментација е раскинување на страничната низа, при што прво се формира бензил катион, кој спонтано се преуредува во тропилиум јон. Во масените спектри на сите три ксилен изомери (*o*-, *m*- и *p*-ксилен) покрај молекулскиот пик на $m/z = 106$ се забележува и пик со среден интензитет на $m/z = 105$, поради губење на водороден атом и формирање

на метилтропилиум јон. Основниот пик на $m/z = 91$ се формира со губење на една метил група од ксилен, при што се образува тропилиум јон. Се забележува дека масените спектри на *o*-, *m*- и *p*- дисупституираните ароматични прстени се речиси идентични. Како резултат на тоа, *o*-, *m*- и *p*-ксилен (како и начинот на супституција на било кои други полиалкилирани бензени) не може да се определат и разликуваат само со примена на масена спектрометрија. Затоа во ова истражување идентитетот на *o*-ксилен и *m+p*-ксилен покрај со анализа на масените спектри беше потврден и преку споредба на нивните ретенциони времиња во хроматограмите добиени со анализа на реалните примероци и стандарден раствор кој ги содржеше овие соединенија.

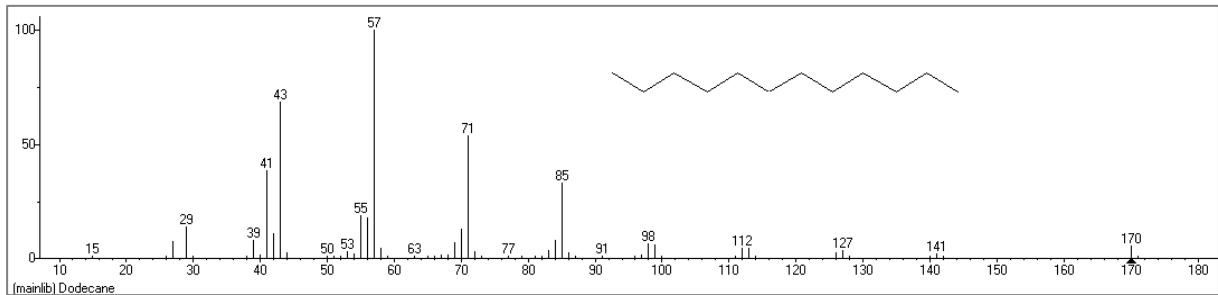


Слика 18. Формирање и фрагментација на тропилиум јон.

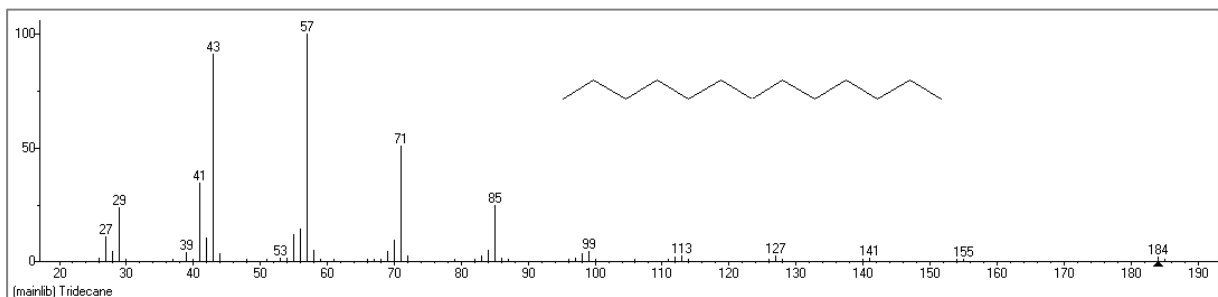
Од масените спектри на неразгранетите јаглеводороди со долга низа (на пример, *n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан, *n*-тетрадекан, слика 19) може да се забележи дека молекулскиот јон (јон со маса еднаква на молекулската маса на соединението) е со мал интензитет и овие соединенија се подложни на фрагментација со раскинување на јаглерод-јаглерод врските, што резултира со хомологна серија на продукти на фрагментација. Како резултат на ова во масените спектри се јавува серија од пикови кои меѓу себе се разликуваат за 14 масени единици (што одговара на една CH₂ група): $m/z = \{29, 43, 57, 71, 85, 99, 113, 127, \text{итн}\}$.



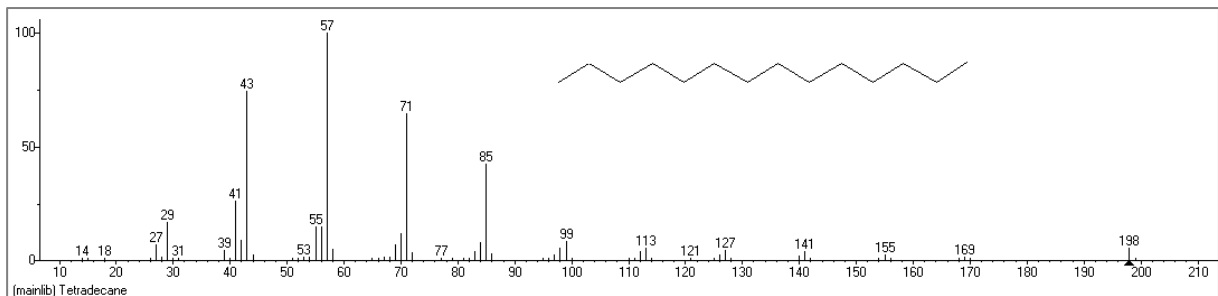
n-Ундекан



n-Додекан



n-Тридекан



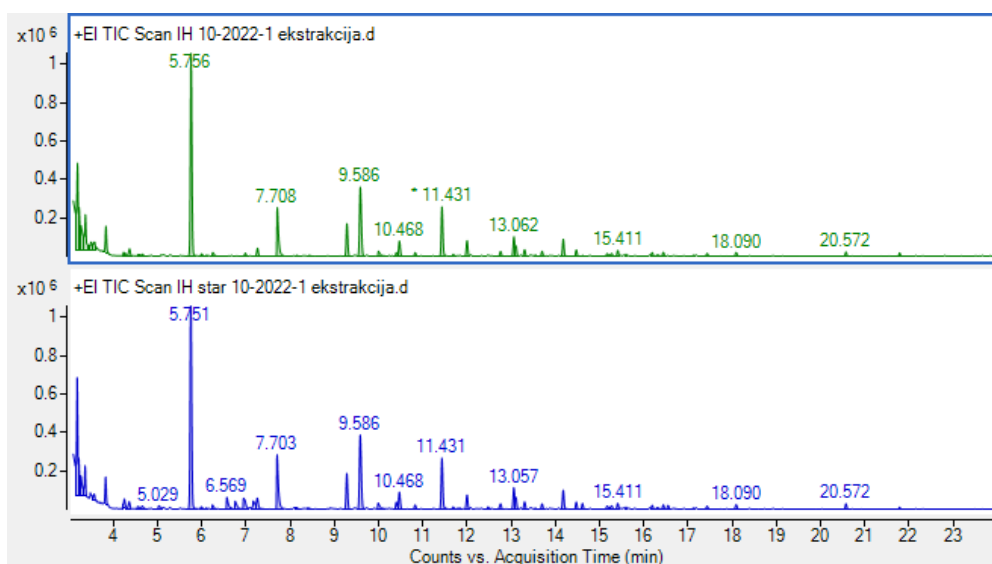
n-Тетрадекан

Слика 19. Масени спектри на некои алифатични јаглеводороди најдени во примероците од воздух.

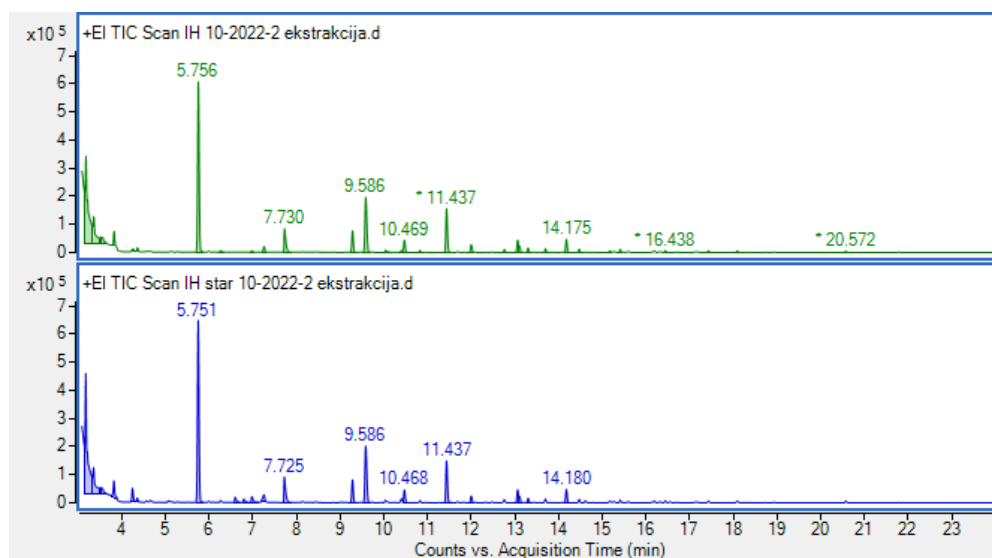
На пример за *n*-ундекан, во масениот спектар се забележуваат пикови поради формирање на етил ($m/z = 29$), пропил ($m/z = 43$), бутил ($m/z = 57$), пентил ($m/z = 71$), хексил ($m/z = 85$), хептил ($m/z = 99$), октил ($m/z = 113$) и нонил ($m/z = 127$) катјон.

4.2.4 Чистење на Radiello атсорбентите и повторна употреба

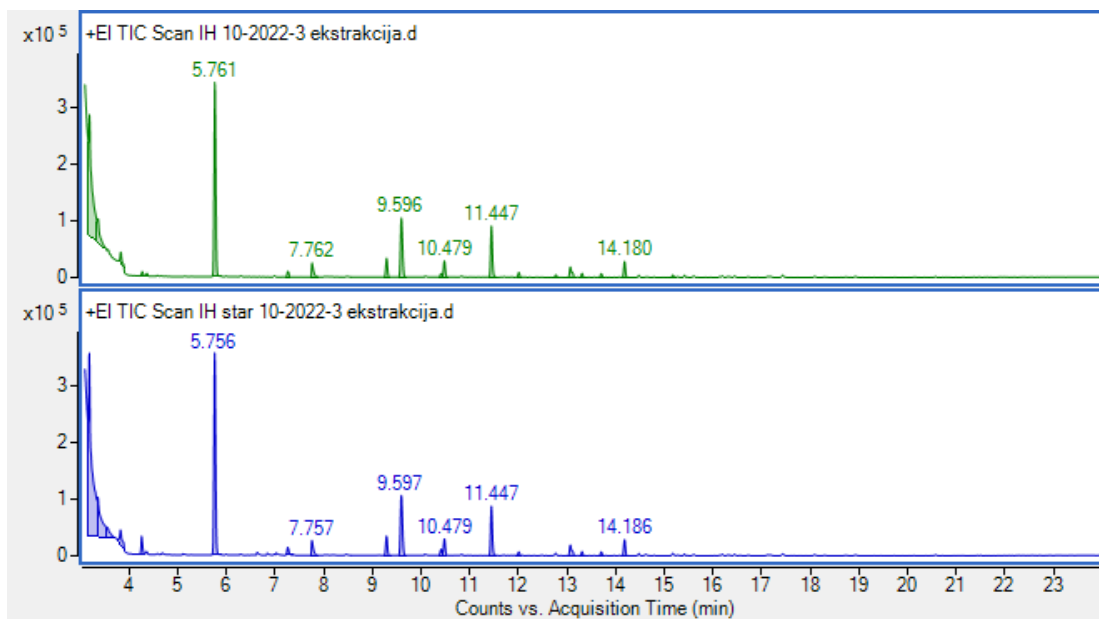
Во упатството за употреба стои дека Radiello атсорбентите со активен јаглен погодни за десорпција со растворувач се само за една употреба [66]. Сепак, е направен обид атсорбентите да се пречистат и да се употребат повторно. Веќе употребените Radiello атсорбенти се пречистени со Soxhlet екстракција со дихлорометан во текот на 24 часа и исушени во вакуум ексикатор. Потоа на исто место (на иста локација- Институт за хемија) се поставени еден нов и еден исчистен Radiello атсорбент и се изложени на околниот воздух во текот на ист временски период. Потоа двата атсорбенти се анализирани паралелно. Истото е направено два последователни месеци- септември и октомври 2022 година. На слика 20 се дадени хроматограмите добиени со анализа на нов и исчистен Radiello атсорбент за споредба, а резултатите се дадени во табела 14.



а) прва екстракција



б) втора екстракција



в) трета екстракција

Слика 20. Споредба на хроматограми добиени после прва, втора и трета екстракција на нов (горен хроматограми) и исчистен (долен хроматограми) Radiello атсорбент.

Табела 14. Најдени маси од VOC на нов и пречистен Radiello атсорбент
(AE – апсолутна грешка, RE – релативна грешка)

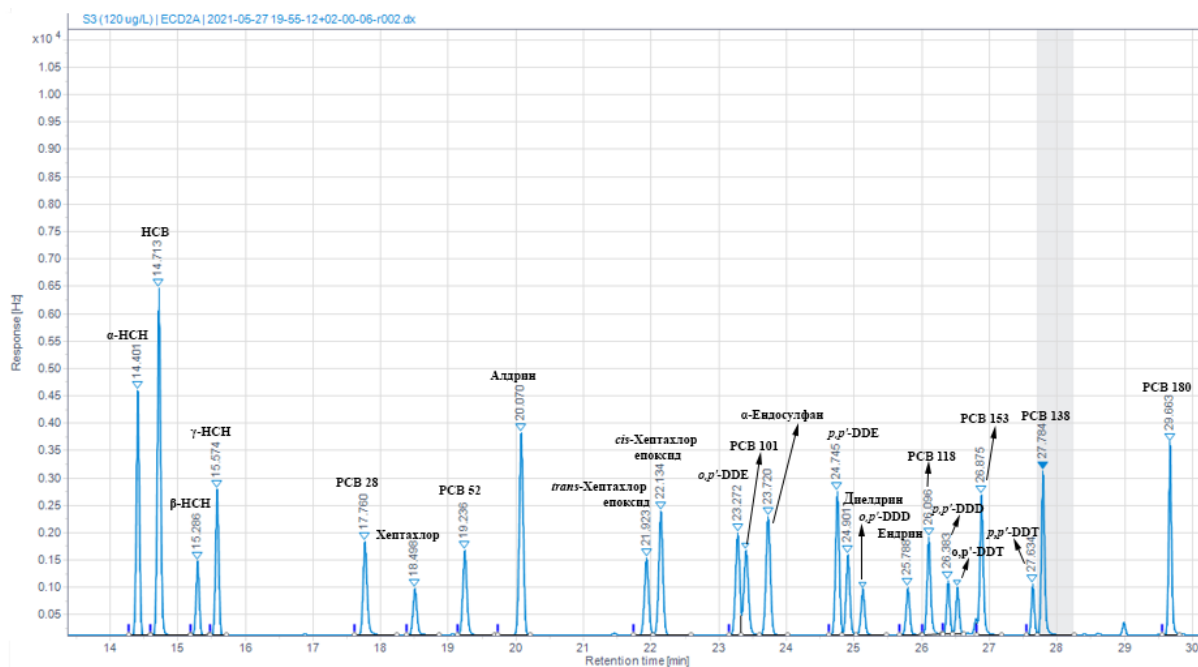
| Соединение | септември 2022 | | | | октомври 2022 | | | |
|---------------------------|----------------|----------------|--------|----------------|---------------|----------------|--------|---------------|
| | нов Rad. | пречистен Rad. | | | нов Rad. | пречистен Rad. | | |
| | <i>m/ng</i> | <i>m/ng</i> | AE/ng | RE/% | <i>m/ng</i> | <i>m/ng</i> | AE/ng | RE/% |
| Бензен | 12,741 | 10,819 | 1,922 | 15,084 | 13,703 | 15,762 | -2,059 | 15,025 |
| Толуен | 12,424 | 10,944 | 1,480 | 11,910 | 22,084 | 23,545 | -1,462 | 6,620 |
| Етилбензен | 3,084 | 2,888 | 0,196 | 6,362 | 3,367 | 3,595 | -0,228 | 6,786 |
| <i>p+m</i> -ксилен | 4,313 | 2,872 | 1,441 | 33,404 | 4,652 | 4,879 | -0,227 | 4,871 |
| Стирен | 0,163 | 0,187 | -0,024 | -14,890 | 0,398 | 0,440 | -0,042 | 10,561 |
| <i>o</i> -ксилен | 1,713 | 1,545 | 0,168 | 9,811 | 1,864 | 2,040 | -0,176 | 9,443 |
| Изопропилбензен | 0,146 | 0,113 | 0,034 | 23,057 | 0,156 | 0,187 | -0,031 | 19,714 |
| Пропилбензен | 0,560 | 0,489 | 0,071 | 12,607 | 0,606 | 0,718 | -0,112 | 18,523 |
| етил метил бензен (C6-C3) | 2,414 | 1,992 | 0,422 | 17,495 | 2,516 | 2,631 | -0,115 | 4,578 |
| етил метил бензен (C6-C3) | 1,018 | 0,936 | 0,082 | 8,082 | 0,984 | 1,159 | -0,175 | 17,788 |
| триметилбензен (C6-C3) | 0,772 | 0,797 | -0,025 | -3,255 | 0,790 | 0,869 | -0,079 | 10,042 |
| етил метил бензен (C6-C3) | 0,567 | 0,598 | -0,031 | -5,440 | 0,625 | 0,661 | -0,036 | 5,688 |
| триметилбензен (C6-C3) | 2,199 | 2,393 | -0,194 | -8,819 | 2,351 | 2,520 | -0,169 | 7,206 |
| триметилбензен (C6-C3) | 0,423 | 0,268 | 0,155 | 36,675 | 0,445 | 0,516 | -0,071 | 15,997 |
| C6-C4 супституиран бензен | 0,340 | 0,355 | -0,015 | -4,528 | 0,280 | 0,326 | -0,046 | 16,424 |
| C6-C4 супституиран бензен | 0,421 | 0,457 | -0,036 | -8,623 | 0,346 | 0,376 | -0,029 | 8,425 |
| C6-C4 супституиран бензен | 0,182 | 0,194 | -0,012 | -6,501 | 0,452 | 0,498 | -0,046 | 10,089 |
| C6-C4 супституиран бензен | 0,400 | 0,413 | -0,013 | -3,225 | 0,094 | 0,101 | -0,007 | 7,305 |
| C6-C4 супституиран бензен | / | / | / | / | 0,402 | 0,478 | -0,075 | 18,691 |

| Табела 14 (продолжение) | | | | | | | | |
|--|----------------|----------------|--------|----------------|---------------|----------------|--------|----------------|
| Соединение | септември 2022 | | | | октомври 2022 | | | |
| | нов Rad. | пречистен Rad. | | | нов Rad. | пречистен Rad. | | |
| | m/ng | m/ng | AE/ng | RE/% | m/ng | m/ng | AE/ng | RE/% |
| Диизопропилнафтален | / | / | / | / | 0,766 | 0,736 | 0,030 | -3,916 |
| Диизопропилнафтален индан | / | / | / | / | 0,281 | 0,251 | 0,030 | -10,671 |
| 3-метилхексан | 0,220 | 0,243 | -0,023 | -10,329 | 0,124 | 0,162 | -0,038 | 31,029 |
| n-хептан | 2,107 | 1,645 | 0,462 | 21,946 | 1,010 | 1,118 | -0,108 | 10,688 |
| метилциклохексан | 1,709 | 1,535 | 0,174 | 10,171 | 2,156 | 2,460 | -0,304 | 14,106 |
| C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | 0,542 | 0,420 | 0,121 | 22,363 | 0,694 | 0,645 | 0,049 | -7,046 |
| диметилциклохексан | 0,189 | 0,122 | 0,067 | 35,277 | 0,188 | 0,190 | -0,002 | 0,864 |
| n-октан | 0,070 | 0,050 | 0,019 | 27,719 | 0,072 | 0,077 | -0,005 | 7,065 |
| етициклохексаан | 0,380 | 0,410 | -0,031 | -8,152 | 0,454 | 0,554 | -0,101 | 22,153 |
| n-нонан | 0,067 | 0,058 | 0,009 | 14,060 | 0,075 | 0,087 | -0,012 | 15,650 |
| n-ундекан | 0,488 | 0,394 | 0,094 | 19,230 | 0,415 | 0,457 | -0,042 | 10,161 |
| n-додекан | 0,532 | 0,567 | -0,035 | -6,513 | 0,571 | 0,609 | -0,039 | 6,749 |
| n-тридекан | 0,102 | 0,116 | -0,014 | -13,408 | 0,335 | 0,271 | 0,064 | -18,979 |
| n-тетрадекан | / | / | / | / | 0,138 | 0,138 | -0,001 | 0,558 |
| n-хексадекан | 0,649 | 0,702 | -0,053 | -8,119 | 1,375 | 0,845 | 0,530 | -38,535 |
| α-пинен | 0,626 | 0,711 | -0,085 | -13,500 | 0,669 | 0,609 | 0,060 | -8,966 |
| β-пинен | 2,816 | 2,450 | 0,366 | 12,990 | 1,923 | 1,717 | 0,206 | -10,719 |
| лимонен | 0,233 | 0,258 | -0,025 | -10,921 | 0,111 | 0,098 | 0,013 | -11,559 |
| еукалиптол | 0,467 | 0,482 | -0,015 | -3,111 | 0,635 | 0,660 | -0,025 | 3,887 |
| хлорометил етаноат | 0,127 | 0,111 | 0,016 | 12,606 | / | / | / | / |
| изобутил ацетат | 0,317 | 0,556 | -0,238 | -75,034 | 0,390 | 0,425 | -0,035 | 8,972 |
| тетрахлороетилен | 0,058 | 0,050 | 0,007 | 12,816 | 0,390 | 0,423 | -0,033 | 8,343 |
| бутил ацетат | 0,452 | 0,852 | -0,400 | -88,574 | 1,481 | 1,697 | -0,215 | 14,519 |
| фуралдехид | 2,367 | 1,965 | 0,402 | 16,987 | 5,166 | 4,348 | 0,818 | -15,836 |
| 1-метокси-2-пропилацетат | 0,080 | 0,084 | -0,004 | -4,805 | 0,068 | 0,074 | -0,006 | 8,126 |
| октаметилциклотетрасилоксан | 0,304 | 0,253 | 0,050 | 16,567 | 0,723 | 0,853 | -0,130 | 17,908 |
| декаметилциклопентасилоксан | 1,900 | 1,430 | 0,470 | 24,723 | 1,502 | 1,214 | 0,288 | -19,155 |
| | 1,146 | 1,102 | 0,044 | 3,873 | 1,260 | 1,609 | -0,349 | 27,711 |

Релативните грешки се пресметани како разлика на резултатот од новиот и пречистениот Radiello атсорбент. Добиените разлики се во опсег од -38,535% (за n-тетрадекан) до 36,675% (за триметилбензен). За ВТЕХ релативните грешки се во опсег од 4,871% до 15,084%. Целокупно, задржаните маси на ВТЕХ на двата атсорбенти не се многу различни. Дополнително е употребен двостран *p*-тест при ниво на значајност $\alpha=0,05$ за да се одреди дали средната разлика меѓу двата пара на податоци е значајна, при што нултата хипотеза е дека разликата е нула. Тестот покажа дека нема значајна разлика меѓу одредените маси ($p > 0,05$), што значи дека атсорбентите може уште еднаш да се употребат.

4.3 Оптимизација на хроматографскиот метод за анализа на полуиспарливи органски соединенија

За оптимизација на хроматографскиот метод за анализа на полуиспарливи органски соединенија беше употребена стандардна смеса од 24 органохлорни соединенија (органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили) дадени во табела 15. Од хроматограмот добиен со оптимизираниот GC-ECD метод (слика 21) се забележува дека пиковите на сите соединенија се добро одделени.



Слика 21. Хроматограм на смеса од 24 OCPs и PCBs со концентрација 120 µg/L.

Табела 15. Органохлорни соединенија и нивни ретенциони времиња во хроматограмот на слика 21

| | Соединение | t_R / min | | Соединение | t_R / min |
|----|---------------------------------|-------------|----|----------------------|-------------|
| 1 | α -HCH | 14,401 | 13 | α -Ендосулфан | 23,721 |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,714 | 14 | p,p' -DDE | 24,745 |
| 3 | β -HCH | 15,286 | 15 | Диелдрин | 24,901 |
| 4 | γ -HCH | 15,574 | 16 | o,p' -DDD | 25,121 |
| 5 | PCB 28 | 17,761 | 17 | Ендрин | 25,788 |
| 6 | Хептахлор | 18,498 | 18 | PCB 118 | 26,098 |
| 7 | PCB 52 | 19,236 | 19 | p,p' -DDD | 26,383 |
| 8 | Алдрин | 20,070 | 20 | o,p' -DDT | 26,521 |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 21,923 | 21 | PCB 153 | 26,876 |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 22,134 | 22 | p,p' -DDT | 27,634 |
| 11 | o,p' -DDE | 23,271 | 23 | PCB 138 | 27,784 |
| 12 | PCB 101 | 23,395 | 24 | PCB 180 | 29,663 |

4.3.1 Повторливост на ретенционото време и површината под пикот

Повторливоста на ретенционото време е определена со пресметување на стандардната девијација на ретенционото време добиено од три последователни мерења на стандардна смеса од 24 органохлорни соединенија со концентрација 40 µg/L. Во табела 16 се прикажани ретенционите времиња (t_R) од трите мерења и соодветните стандардни девијации на t_R за секое соединение од смесата од каде се гледа извонредна повторливост на ретенционите времиња со најголема RSD од $7 \cdot 10^{-6}$ %.

Табела 16. Ретенционо време (t_R /min), стандардна девијација на t_R ($\sigma(t_R)$ /min) и релативна стандардна девијација (RSD/%) на t_R добиена од 3 повторувања

| Реден број | Соединение | t_{R1} / min | t_{R2} / min | t_{R3} / min | $t_{R(\text{ср. вред})}$ /min | $\sigma(t_R)$ /min | RSD/% |
|------------|---------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| 1 | α -HCH | 14,402 | 14,401 | 14,401 | 14,401 | 0,0006 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,714 | 14,713 | 14,713 | 14,713 | 0,0006 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| 3 | β -HCH | 15,286 | 15,285 | 15,286 | 15,286 | 0,0006 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| 4 | γ -HCH | 15,574 | 15,574 | 15,573 | 15,574 | 0,0006 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| 5 | PCB 28 | 17,761 | 17,760 | 17,760 | 17,760 | 0,0006 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 6 | Хептахлор | 18,498 | 18,497 | 18,497 | 18,497 | 0,0006 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 7 | PCB 52 | 19,236 | 19,235 | 19,234 | 19,235 | 0,0010 | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| 8 | Алдрин | 20,071 | 20,070 | 20,070 | 20,070 | 0,0006 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 21,923 | 21,923 | 21,921 | 21,922 | 0,0012 | $5 \cdot 10^{-6}$ |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 22,135 | 22,132 | 22,134 | 22,134 | 0,0015 | $7 \cdot 10^{-6}$ |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,271 | 23,270 | 23,271 | 23,271 | 0,0006 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 12 | PCB 101 | 23,395 | 23,394 | 23,394 | 23,394 | 0,0006 | $3 \cdot 10^{-6}$ |
| 13 | α -Ендосулфан | 23,721 | 23,721 | 23,721 | 23,721 | 0,0000 | 0 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,744 | 24,743 | 24,744 | 24,744 | 0,0006 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 15 | Диелдрин | 24,901 | 24,901 | 24,900 | 24,901 | 0,0006 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,121 | 25,121 | 25,121 | 25,121 | 0,0000 | 0 |
| 17 | Ендрин | 25,788 | 25,787 | 25,787 | 25,787 | 0,0006 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 18 | PCB 118 | 26,095 | 26,095 | 26,096 | 26,095 | 0,0006 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,384 | 26,383 | 26,383 | 26,383 | 0,0006 | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,521 | 26,520 | 26,522 | 26,521 | 0,0010 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| 21 | PCB 153 | 26,876 | 26,876 | 26,876 | 26,876 | 0,0000 | 0 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,634 | 27,634 | 27,634 | 27,634 | 0,0000 | 0 |
| 23 | PCB 138 | 27,784 | 27,782 | 27,784 | 27,783 | 0,0012 | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| 24 | PCB 180 | 29,663 | 29,663 | 29,663 | 29,663 | 0,0000 | 0 |

Повторливоста на површините под пиковите е определена со пресметување на стандардната девијација и релативната стандардна девијација од три последователни мерења на стандардна смеса од 24 органохлорни соединенија со концентрација 40 µg/L. Во табела 17 се прикажани податоците за површините под пиковите за сите соединенија

во смесата и соодветните стандардни девијации. Од добиените вредности се гледа одлична повторливост за добиените површини помала од 5 % за речиси сите соединенија.

Табела 17. Површина под пик (Hz·s), стандардна девијација (σ /Hz·s) и релативна стандардна девијација (RSD/%) добиени од 3 повторувања

| Реден број | Соединение | Површина/ Hz·s | Површина/ Hz·s | Површина/ Hz·s | Површина/ Hz·s | σ / Hz·s | RSD/ % |
|------------|---------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|--------|
| 1 | α -НСН | 3517,255 | 3650,603 | 3751,354 | 3639,737 | 117,4271 | 3,2263 |
| 2 | Хексахлоробензен | 6312,544 | 6417,7 | 6483,924 | 6404,723 | 86,4239 | 1,3494 |
| 3 | β -НСН | 1179,324 | 1233,89 | 1276,014 | 1229,743 | 48,4782 | 3,9421 |
| 4 | γ -НСН | 2089,257 | 2197,281 | 2280,875 | 2189,138 | 96,0682 | 4,3884 |
| 5 | PCB 28 | 2132,099 | 2186,202 | 2213,6 | 2177,3 | 41,4733 | 1,9048 |
| 6 | Хептахлор | 970,051 | 1018,234 | 1026,066 | 1004,784 | 30,3332 | 3,0189 |
| 7 | PCB 52 | 2177,638 | 2211,87 | 2226,989 | 2205,499 | 25,2848 | 1,1464 |
| 8 | Алдрин | 4145,089 | 4299,821 | 4418,721 | 4287,877 | 137,2065 | 3,1999 |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 1502,133 | 1605,393 | 1694,658 | 1600,728 | 96,3472 | 6,019 |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 2376,579 | 2526,759 | 2639,679 | 2514,339 | 131,989 | 5,2495 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 2324,461 | 2409,659 | 2482,193 | 2405,438 | 78,9507 | 3,2822 |
| 12 | PCB 101 | 2362,782 | 2415,913 | 2446,547 | 2408,414 | 42,383 | 1,7598 |
| 13 | α -Ендосулфан | 2575,673 | 2721,437 | 2834,82 | 2710,643 | 129,9102 | 4,7926 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 2675,466 | 2792,036 | 2884,641 | 2784,048 | 104,8161 | 3,7649 |
| 15 | Диелдрин | 1385,555 | 1493,066 | 1585,798 | 1488,14 | 100,2124 | 6,7341 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 905,951 | 961,144 | 1001,016 | 956,037 | 47,7378 | 4,9933 |
| 17 | Ендрин | 806,634 | 864,772 | 895,875 | 855,76 | 45,2979 | 5,2933 |
| 18 | PCB 118 | 2043,879 | 2095,814 | 2132,642 | 2090,778 | 44,5952 | 2,1329 |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 843,652 | 888,06 | 930,396 | 887,369 | 43,3761 | 4,8882 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 786,046 | 813,57 | 830,903 | 810,173 | 22,6206 | 2,7921 |
| 21 | PCB 153 | 2743,079 | 2805,09 | 2852,38 | 2800,183 | 54,8155 | 1,9576 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 748,882 | 771,81 | 786,581 | 769,091 | 18,996 | 2,4699 |
| 23 | PCB 138 | 2895,412 | 2964,019 | 3013,62 | 2957,684 | 59,3581 | 2,0069 |
| 24 | PCB 180 | 3018,002 | 3090,998 | 3139,412 | 3082,804 | 61,1184 | 1,9826 |

4.3.2 Линеарност

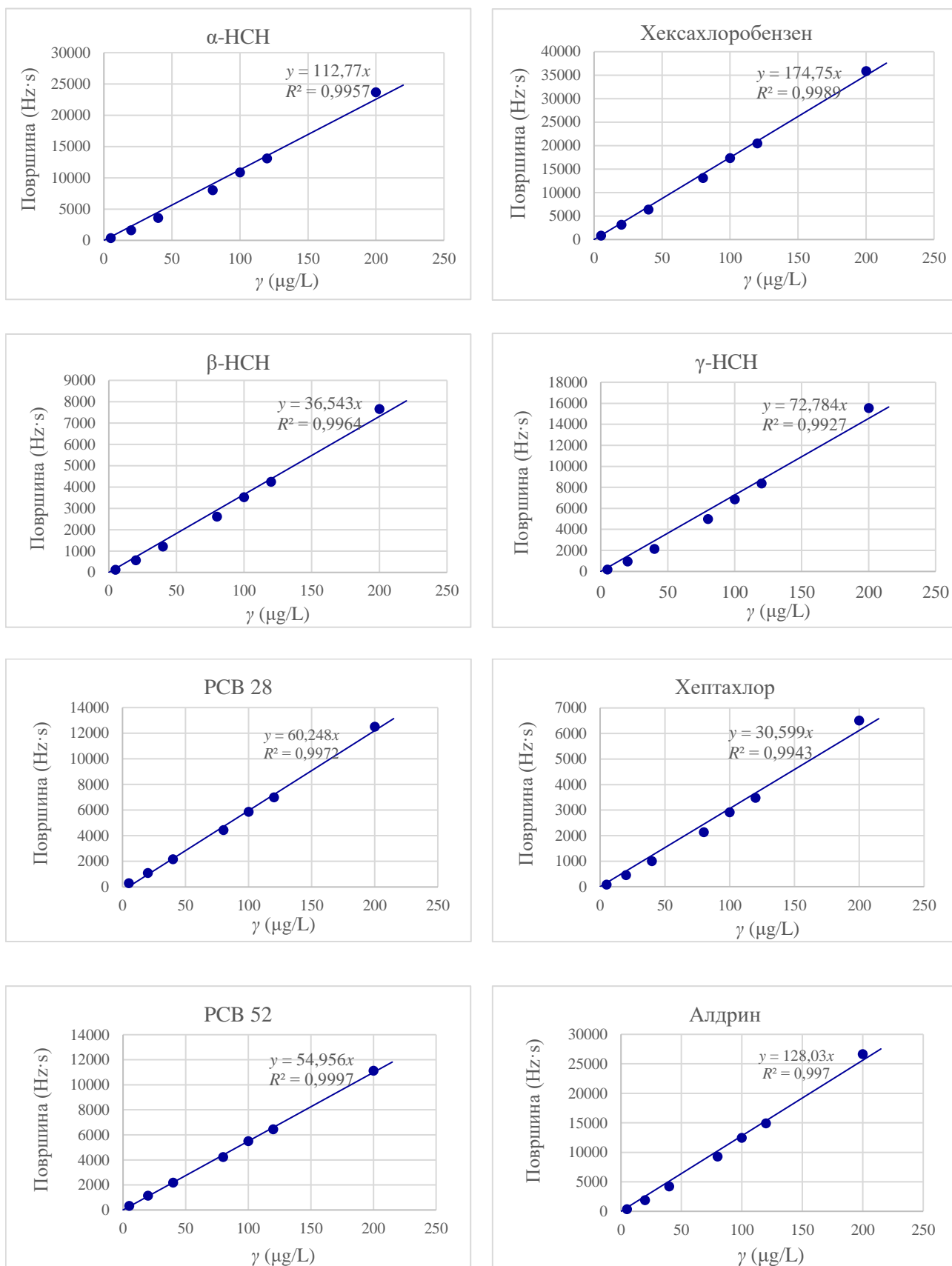
Линеарноста на методот е определена со анализа на серија стандардни раствори од 24 пестициди со концентрација 5 $\mu\text{g/L}$, 20 $\mu\text{g/L}$, 40 $\mu\text{g/L}$, 80 $\mu\text{g/L}$, 100 $\mu\text{g/L}$, 120 $\mu\text{g/L}$, 200 $\mu\text{g/L}$. Секој од стандардните раствори е инјектиран 2 пати.

На слика 21 е даден хроматограм добиен со анализа на смесата од 24 компоненти со концентрација 120 $\mu\text{g/L}$ добиен со примена на оптимизираниот GC-ECD метод.

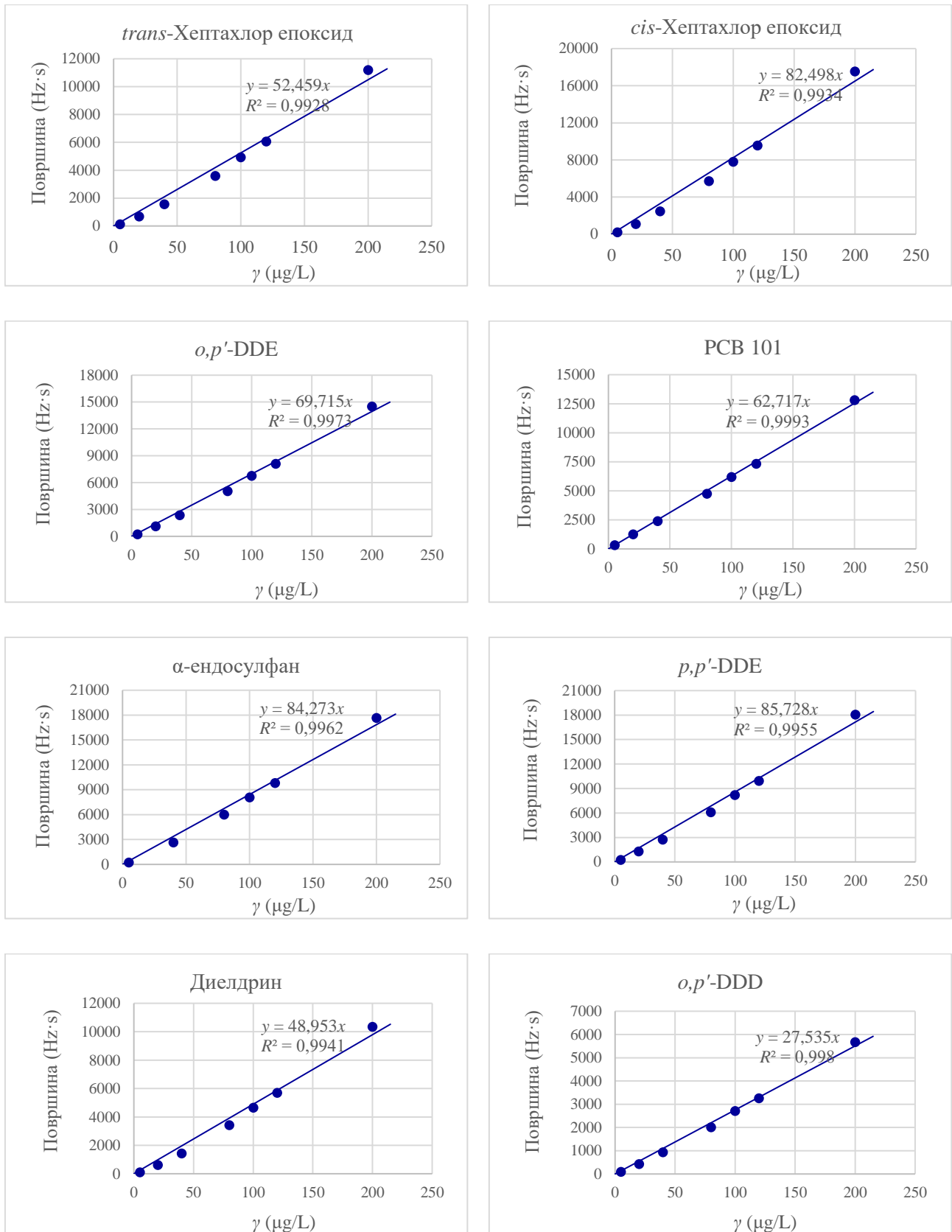
Во табела 18 се прикажани податоците за равенките на права и коефициентите на детерминација за секое анализирано соединение пресметани преку површините под пиковите во хроматограмите. Со примена на овие експериментални податоци и

стандардната девијација на наклонот на калибрационата права е определен интервалот на доверба за очекуваниот наклон ($a_1 = a \pm t\sigma_a$) при ниво на доверба $\alpha = 95\%$ и $n = 7 - 2 = 5$ степени на слобода. Добиените вредности се дадени во табела 18.

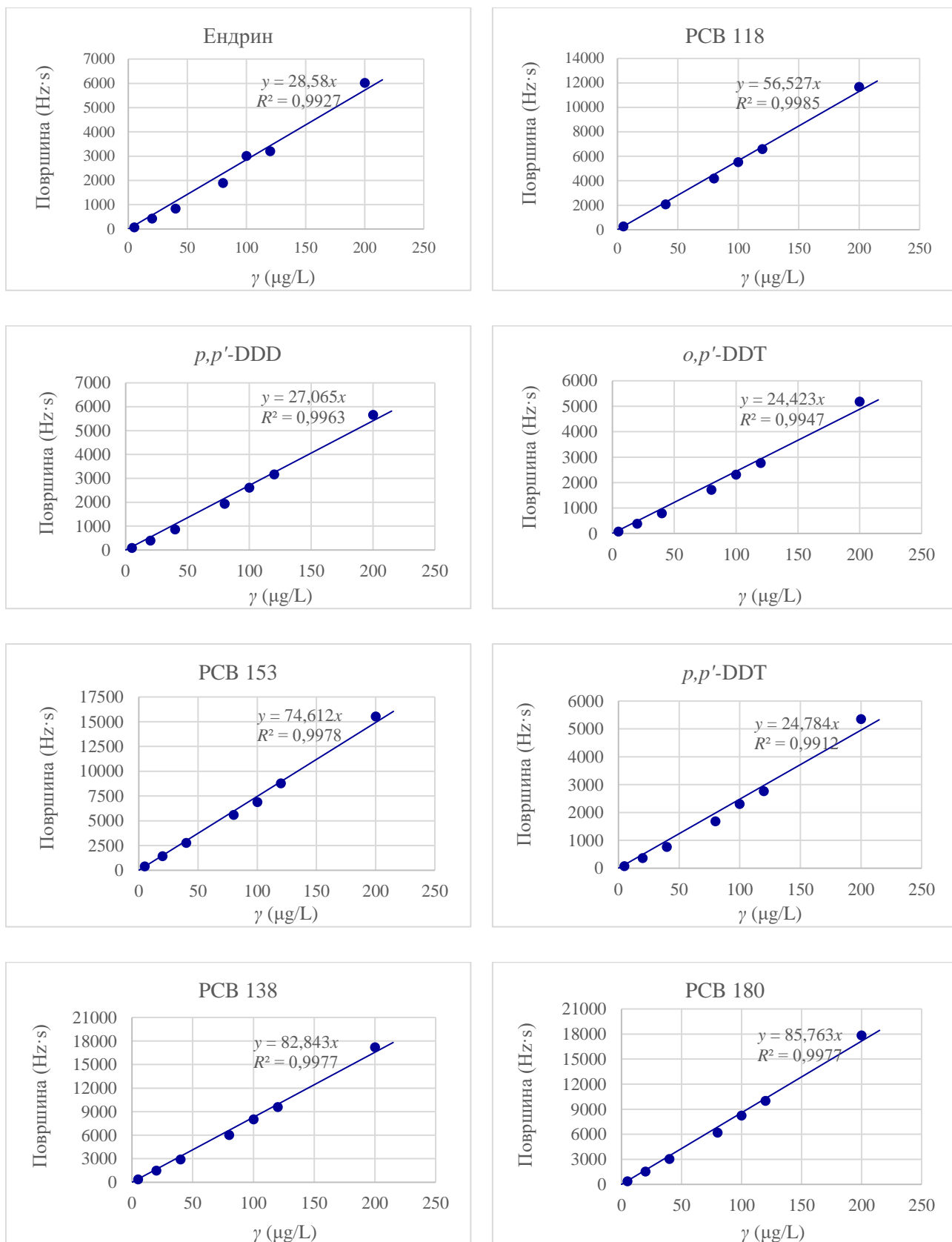
На слика 22 се прикажани калибрационите прави за секое од соединенијата добиени со прикажување на зависноста на површината под пиковите од концентрацијата.



Слика 22. Калибрациони прави за 24-те органохлорни соединенија во смесата.



Слика 22. Калибрациони прави за 24-те органохлорни соединенија во смесата (продолжение).



Слика 22. Калибрациони прави за 24-те органохлорни соединенија во смесата (продолжение).

Постои добра линеарна зависност меѓу површините во хроматограмите и концентрациите на анализите во целиот концентрациски опсег за сите соединенија ($R \geq 0,995$).

Табела 18. Калибрациони прави за секое соединение од смесата од 24 компоненти при $\alpha = 0,05$, 5 степени на слобода ($t=2,57$)

| | Соединение | t_R / min | $y=ax$ | σ_a | a_1 | R^2 |
|----|---------------------------------|-------------|---------------|------------|-------------------|--------|
| 1 | α -НСН | 14,401 | $y = 112,77x$ | 3,37 | $112,77 \pm 8,67$ | 0,9957 |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,714 | $y = 174,75x$ | 3,12 | $174,75 \pm 8,02$ | 0,9989 |
| 3 | β -НСН | 15,286 | $y = 36,543x$ | 1,04 | $36,543 \pm 2,68$ | 0,9964 |
| 4 | γ -НСН | 15,574 | $y = 72,784x$ | 2,90 | $72,784 \pm 7,44$ | 0,9927 |
| 5 | PCB 28 | 17,761 | $y = 60,248x$ | 1,49 | $60,248 \pm 3,83$ | 0,9981 |
| 6 | Хептахлор | 18,498 | $y = 30,599x$ | 1,15 | $30,599 \pm 2,96$ | 0,9943 |
| 7 | PCB 52 | 19,236 | $y = 54,956x$ | 0,71 | $54,956 \pm 1,84$ | 0,9997 |
| 8 | Алдрин | 20,070 | $y = 128,03x$ | 3,09 | $128,03 \pm 7,95$ | 0,997 |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 21,923 | $y = 52,459x$ | 2,04 | $52,459 \pm 5,25$ | 0,9928 |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 22,134 | $y = 82,498x$ | 3,05 | $82,498 \pm 7,84$ | 0,9934 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,271 | $y = 69,715x$ | 1,73 | $23,271 \pm 4,44$ | 0,9973 |
| 12 | PCB 101 | 23,395 | $y = 62,717x$ | 1,08 | $62,717 \pm 2,78$ | 0,9993 |
| 13 | α -Ендосулфан | 23,721 | $y = 84,273x$ | 2,85 | $84,273 \pm 7,33$ | 0,9962 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,745 | $y = 85,728x$ | 2,69 | $85,728 \pm 6,91$ | 0,9955 |
| 15 | Диелдрин | 24,901 | $y = 48,953x$ | 1,62 | $48,953 \pm 4,15$ | 0,9941 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,121 | $y = 27,535x$ | 0,53 | $27,535 \pm 1,37$ | 0,998 |
| 17 | Ендрин | 25,788 | $y = 28,58x$ | 1,35 | $28,58 \pm 3,47$ | 0,9927 |
| 18 | PCB 118 | 26,098 | $y = 56,527x$ | 1,35 | $56,527 \pm 3,46$ | 0,9985 |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,383 | $y = 27,065x$ | 0,75 | $27,065 \pm 1,92$ | 0,9963 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,521 | $y = 24,423x$ | 0,92 | $24,423 \pm 2,37$ | 0,9947 |
| 21 | PCB 153 | 26,876 | $y = 74,612x$ | 2,20 | $74,612 \pm 5,65$ | 0,9978 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,634 | $y = 24,784x$ | 1,23 | $24,784 \pm 3,16$ | 0,9912 |
| 23 | PCB 138 | 27,784 | $y = 82,843x$ | 2,24 | $82,843 \pm 5,75$ | 0,9977 |
| 24 | PCB 180 | 29,663 | $y = 85,763x$ | 2,31 | $85,763 \pm 5,94$ | 0,9977 |

Пресметани се релативните фактори на одговор на детекторот, RRF, за секој анализ за четири различни концентрациски нивоа (10, 40, 100 и 200 $\mu\text{g/L}$) во однос на октахлоронафтален ($\gamma = 89,6 \mu\text{g/L}$) и PCB 155 ($\gamma = 108,8 \mu\text{g/L}$) како внатрешен стандард според претходно наведената формула [75]. Вредностите се дадени во табелите 19 и 20, при што индексот покрај RRF ја означува масената концентрација на анализот во стандардниот раствор (пр. RRF_{100} за α -НСН се однесува на релативниот фактор на одговор на детекторот за раствор во кој концентрацијата на α -НСН е 100 $\mu\text{g/L}$).

Табела 19. RRF на секое соединение во однос на октахлоронафтален како внатрешен стандард за различни концентрации (10, 40, 100 и 200 µg/L)

| Реден број | Соединение | t_R /min | RRF ₁₀ | RRF ₄₀ | RRF ₁₀₀ | RRF ₂₀₀ | RRF _{ср.вред.} | σ | RSD/ % |
|------------|-------------------------|------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|----------|--------|
| 1 | α -НСН | 14,401 | 15,372 | 13,079 | 13,234 | 18,634 | 15,080 | 2,590 | 17,177 |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,714 | 18,576 | 14,292 | 13,777 | 18,844 | 16,372 | 2,710 | 16,551 |
| 3 | β -НСН | 15,286 | 4,749 | 3,701 | 3,621 | 5,259 | 4,333 | 0,803 | 18,543 |
| 4 | γ -НСН | 15,574 | 10,461 | 8,966 | 9,293 | 13,466 | 10,547 | 2,049 | 19,432 |
| 5 | PCB 28 | 17,761 | 7,968 | 5,872 | 5,585 | 7,599 | 6,756 | 1,202 | 17,787 |
| 6 | Хептахлор | 18,498 | 5,244 | 4,734 | 5,536 | 8,660 | 6,044 | 1,776 | 29,380 |
| 7 | PCB 52 | 19,236 | 6,064 | 4,223 | 3,899 | 5,294 | 4,870 | 0,994 | 20,419 |
| 8 | Алдрин | 20,070 | 12,555 | 10,401 | 10,522 | 15,166 | 12,161 | 2,234 | 18,371 |
| 9 | trans-Хептахлор епоксид | 21,923 | 8,096 | 6,667 | 6,904 | 10,166 | 7,958 | 1,599 | 20,096 |
| 10 | cis-Хептахлор епоксид | 22,134 | 8,663 | 6,942 | 7,038 | 10,286 | 8,232 | 1,580 | 19,197 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,271 | 6,346 | 4,924 | 4,788 | 6,864 | 5,731 | 1,033 | 18,030 |
| 12 | PCB 101 | 23,395 | 4,842 | 3,511 | 3,262 | 4,492 | 4,027 | 0,760 | 18,878 |
| 13 | α -Ендосулфан | 23,721 | 6,686 | 5,459 | 5,491 | 8,054 | 6,422 | 1,229 | 19,133 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,745 | 5,384 | 4,646 | 4,684 | 6,928 | 5,411 | 1,067 | 19,717 |
| 15 | Диелдрин | 24,901 | 3,730 | 3,351 | 3,716 | 5,508 | 4,076 | 0,970 | 23,802 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,121 | 2,927 | 2,448 | 2,518 | 3,475 | 2,842 | 0,472 | 16,597 |
| 17 | Ендрин | 25,788 | 2,994 | 2,480 | 2,574 | 3,699 | 2,937 | 0,555 | 18,902 |
| 18 | PCB 118 | 26,098 | 2,758 | 2,198 | 2,062 | 2,847 | 2,466 | 0,394 | 15,966 |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,383 | 1,895 | 1,674 | 1,835 | 2,719 | 2,031 | 0,468 | 23,057 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,521 | 0,452 | 0,471 | 0,596 | 1,281 | 0,700 | 0,392 | 56,071 |
| 21 | PCB 153 | 26,876 | 2,591 | 2,019 | 1,885 | 2,620 | 2,279 | 0,382 | 16,743 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,634 | 0,143 | 0,188 | 0,272 | 0,545 | 0,287 | 0,180 | 62,758 |
| 23 | PCB 138 | 27,784 | 2,217 | 1,748 | 1,678 | 2,379 | 2,005 | 0,345 | 17,220 |
| 24 | PCB 180 | 29,663 | 1,424 | 1,143 | 1,208 | 1,639 | 1,354 | 0,225 | 16,624 |

Табела 20. RRF на секое соединение во однос на PCB 155 како внатрешен стандард за различни концентрации (10, 40, 100 и 200 µg/L)

| Реден број | Соединение | t_R /min | RRF ₁₀ | RRF ₄₀ | RRF ₁₀₀ | RRF ₂₀₀ | RRF _{ср.вред.} | σ | RSD/ % |
|------------|-------------------------|------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|----------|--------|
| 1 | α -НСН | 14,401 | 2,825 | 3,304 | 3,577 | 4,340 | 3,512 | 0,634 | 18,041 |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,714 | 3,414 | 3,611 | 3,723 | 4,490 | 3,810 | 0,471 | 12,370 |
| 3 | β -НСН | 15,286 | 0,873 | 0,935 | 0,979 | 1,253 | 1,010 | 0,168 | 16,610 |
| 4 | γ -НСН | 15,574 | 1,923 | 2,265 | 2,512 | 3,008 | 2,427 | 0,457 | 18,818 |
| 5 | PCB 28 | 17,761 | 1,464 | 1,484 | 1,510 | 1,811 | 1,567 | 0,163 | 10,425 |
| 6 | Хептахлор | 18,498 | 0,964 | 1,196 | 1,499 | 2,063 | 1,430 | 0,475 | 33,233 |
| 7 | PCB 52 | 19,236 | 1,115 | 1,067 | 1,054 | 1,261 | 1,124 | 0,095 | 8,453 |
| 8 | Алдрин | 20,070 | 2,307 | 2,628 | 2,844 | 3,613 | 2,848 | 0,556 | 19,513 |
| 9 | trans-Хептахлор епоксид | 21,923 | 1,488 | 1,684 | 1,867 | 2,422 | 1,865 | 0,402 | 21,563 |
| 10 | cis-Хептахлор епоксид | 22,134 | 1,592 | 1,754 | 1,903 | 2,451 | 1,925 | 0,373 | 19,367 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,271 | 1,166 | 1,244 | 1,294 | 1,635 | 1,335 | 0,207 | 15,510 |
| 12 | PCB 101 | 23,395 | 0,890 | 0,887 | 0,882 | 1,070 | 0,932 | 0,092 | 9,884 |
| 13 | α -Ендосулфан | 23,721 | 1,229 | 1,379 | 1,484 | 1,919 | 1,503 | 0,297 | 19,738 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,745 | 0,990 | 1,174 | 1,266 | 1,651 | 1,270 | 0,279 | 21,932 |
| 15 | Диелдрин | 24,901 | 0,686 | 0,847 | 1,005 | 1,312 | 0,962 | 0,267 | 27,767 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,121 | 0,538 | 0,619 | 0,681 | 0,828 | 0,666 | 0,123 | 18,401 |
| 17 | Ендрин | 25,788 | 0,550 | 0,627 | 0,696 | 0,881 | 0,689 | 0,142 | 20,567 |
| 18 | PCB 118 | 26,098 | 0,507 | 0,555 | 0,557 | 0,678 | 0,575 | 0,073 | 12,724 |

Табела 20 (продолжение)

| Реден број | Соединение | t_R /min | RRF ₁₀ | RRF ₄₀ | RRF ₁₀₀ | RRF ₂₀₀ | RRF _{ср.вред.} | σ | RSD/ % |
|------------|------------------|------------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|-------------------------|----------|--------|
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,383 | 0,348 | 0,423 | 0,496 | 0,648 | 0,479 | 0,128 | 26,698 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,521 | 0,083 | 0,119 | 0,161 | 0,305 | 0,167 | 0,097 | 58,317 |
| 21 | PCB 153 | 26,876 | 0,476 | 0,510 | 0,509 | 0,624 | 0,530 | 0,065 | 12,231 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,634 | 0,026 | 0,047 | 0,074 | 0,130 | 0,069 | 0,045 | 64,575 |
| 23 | PCB 138 | 27,784 | 0,407 | 0,442 | 0,454 | 0,567 | 0,467 | 0,069 | 14,797 |
| 24 | PCB 180 | 29,663 | 0,262 | 0,289 | 0,327 | 0,391 | 0,317 | 0,056 | 17,615 |

За HCH изомерите RSD на RRF е ≤ 20 % за двата внатрешни стандарди, а истото важи и за PCB изомерите (со исклучок на RSD на RRF за PCB 52 во однос на OCN). За останатите OCPs, RSD на RRF е ≤ 30 % според двата внатрешни стандарди, со исклучок на *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT (за кои RSD > 55 % во однос на двата внатрешни стандарди) и хептахлор (во однос на OCN, RSD > 30 %).

Со 3 инјектирања на истиот стандарден раствор со концентрација 100 $\mu\text{g/L}$ е најдена повторливоста на RRF. За сите соединенија RSD ≤ 7 % (табела 21).

Табела 21. Повторливост на RRF за секое соединение од смесата на 24 компоненти

(од 3 инјектирања на раствор со $\gamma = 100 \mu\text{g/L}$)

| Реден број | Соединение | t_R /min | RRF ₁₀₀₋₁ | RRF ₁₀₀₋₂ | RRF ₁₀₀₋₃ | RRF _{ср.вред.} | RSD/ % |
|------------|---------------------------------|------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|--------|
| 1 | α -HCH | 14,401 | 3,574 | 3,580 | 3,577 | 3,577 | 0,078 |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,714 | 3,724 | 3,743 | 3,703 | 3,723 | 0,533 |
| 3 | β -HCH | 15,286 | 0,979 | 0,972 | 0,986 | 0,979 | 0,749 |
| 4 | γ -HCH | 15,574 | 2,502 | 2,506 | 2,528 | 2,512 | 0,556 |
| 5 | PCB 28 | 17,761 | 1,506 | 1,513 | 1,510 | 1,510 | 0,207 |
| 6 | Хептахлор | 18,498 | 1,423 | 1,490 | 1,582 | 1,499 | 5,314 |
| 7 | PCB 52 | 19,236 | 1,053 | 1,055 | 1,054 | 1,054 | 0,112 |
| 8 | Алдрин | 20,070 | 2,839 | 2,856 | 2,836 | 2,844 | 0,378 |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 21,923 | 1,842 | 1,868 | 1,889 | 1,867 | 1,266 |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 22,134 | 1,889 | 1,902 | 1,917 | 1,903 | 0,734 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,271 | 1,297 | 1,291 | 1,295 | 1,294 | 0,223 |
| 12 | PCB 101 | 23,395 | 0,882 | 0,879 | 0,883 | 0,882 | 0,228 |
| 13 | α -Ендосулфан | 23,721 | 1,479 | 1,482 | 1,492 | 1,484 | 0,442 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,745 | 1,274 | 1,258 | 1,266 | 1,266 | 0,607 |
| 15 | Диелдрин | 24,901 | 0,973 | 1,007 | 1,037 | 1,005 | 3,192 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,121 | 0,648 | 0,689 | 0,707 | 0,681 | 4,443 |
| 17 | Ендрин | 25,788 | 0,678 | 0,692 | 0,719 | 0,696 | 2,981 |
| 18 | PCB 118 | 26,098 | 0,560 | 0,554 | 0,559 | 0,557 | 0,561 |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,383 | 0,472 | 0,506 | 0,512 | 0,496 | 4,347 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,521 | 0,168 | 0,158 | 0,157 | 0,161 | 3,644 |
| 21 | PCB 153 | 26,876 | 0,512 | 0,507 | 0,509 | 0,509 | 0,466 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,634 | 0,072 | 0,069 | 0,079 | 0,074 | 6,948 |
| 23 | PCB 138 | 27,784 | 0,454 | 0,453 | 0,454 | 0,454 | 0,173 |
| 24 | PCB 180 | 29,663 | 0,333 | 0,310 | 0,337 | 0,327 | 4,412 |

4.3.3 Начини на квантификација

Споредени се три начини на квантификација со цел да се види кој дава најдобри резултати и тоа според:

- 1) надворешна калибрациона права;
- 2) RRF во однос на OCN како внатрешен стандард и
- 3) RRF во однос на PCB 155 како внатрешен стандард.

За таа цел е анализиран стандарден раствор од 24 OCPs и PCBs со масена концентрација 100 µg/L за кој потоа е пресметана предвидената концентрација според трите пристапи. Резултатите за предвидените концентрации и релативните грешки во однос на номиналната концентрација се дадени во табела 22. Со зелена боја се обележани полињата за пристапот кој дава најмала релативна грешка за секое соединение. Од тука може да се забележи дека за најголем дел од соединенијата пристапот на квантификација во однос на PCB 155 како внатрешен стандард дава најдобри резултати. Исклучок од ова се хептахлор, *o,p'*-DDT, *p,p'*-DDT, PCB 138 и PCB 180 за кои како најдобар начин на квантификација се покажа оној со примена на калибрациона права (но сепак за *p,p'*-DDT се доби голема позитивна релативна грешка дури и со овој пристап). За хептахлор, наместо пристапот со калибрациона права задоволителни резултати дава и пресметката во однос на OCN како внатрешен стандард. За сите соединенија (со исклучок на *p,p'*-DDT) со најпогодниот начин на квантификација се добиваат релативни грешки под 20 %.

Табела 22. Споредба на три начини на квантификација: во однос на внатрешни стандарди OCN и PCB 155 и според калибрациона права

| | Соединение | Површина (Hz·s) | RRF _{OCN} | γ _{OCN} (µg/L) | RE/% | RRF _{PCB 155} | γ _{PCB 155} (µg/L) | RE/% | γ _{кал. права} (µg/L) | RE/% |
|----|-------------------------|-----------------|--------------------|-------------------------|---------|------------------------|-----------------------------|---------------------|--------------------------------|---------|
| 1 | α-НСН | 20693,601 | 15,080 | 77,343 | -22,657 | 3,512 | 111,410 | 11,410 ¹ | 83,871 | -16,129 |
| 2 | Хексахлоробензен | 22001,054 | 16,372 | 75,737 | -24,263 | 3,810 | 109,184 | 9,184 | 86,562 | -13,438 |
| 3 | β-НСН | 4373,420 | 4,333 | 56,889 | -43,111 | 1,010 | 81,862 | -18,138 | 63,745 | -36,255 |
| 4 | γ-НСН | 13788,621 | 10,547 | 73,685 | -26,315 | 2,427 | 107,400 | 7,400 | 78,445 | -21,555 |
| 5 | PCB 28 | 7385,779 | 6,756 | 61,612 | -38,388 | 1,567 | 89,103 | -10,897 | 72,079 | -27,921 |
| 6 | Хептахлор | 11574,682 | 6,044 | 107,942 | 7,942 | 1,430 | 152,975 | 52,975 | 102,450 | 2,450 |
| 7 | PCB 52 | 5331,636 | 4,870 | 61,703 | -38,297 | 1,124 | 89,664 | -10,336 | 73,843 | -26,157 |
| 8 | Алдрин | 16803,253 | 12,161 | 77,876 | -22,124 | 2,848 | 111,538 | 11,538 | 83,905 | -16,095 |
| 9 | trans-Хептахлор епоксид | 9774,285 | 7,958 | 69,222 | -30,778 | 1,865 | 99,065 | -0,935 | 74,115 | -25,885 |
| 10 | cis-Хептахлор епоксид | 9793,034 | 8,232 | 67,045 | -32,955 | 1,925 | 96,182 | -3,818 | 72,986 | -27,014 |
| 11 | PCB 155 | 5924,227 | | | | | | | | |
| 12 | o,p'-DDE | 6695,966 | 5,731 | 65,854 | -34,146 | 1,335 | 94,822 | -5,178 | 73,312 | -26,688 |
| 13 | PCB 101 | 4436,937 | 4,027 | 62,104 | -37,896 | 0,932 | 89,983 | -10,017 | 72,959 | -27,041 |
| 14 | α-Ендосулфан | 7866,352 | 6,422 | 69,034 | -30,966 | 1,503 | 98,962 | -1,038 | 74,731 | -25,269 |
| 15 | p,p'-DDE | 7341,676 | 5,411 | 76,476 | -23,524 | 1,270 | 109,286 | 9,286 | 80,900 | -19,100 |
| 16 | Диелдрин | 5921,328 | 4,076 | 81,871 | -18,129 | 0,962 | 116,314 | 16,314 | 83,222 | -16,778 |
| 17 | o,p'-DDD | 3274,181 | 2,842 | 64,930 | -35,070 | 0,666 | 92,881 | -7,119 | 71,841 | -28,159 |
| 18 | Ендрин | 3719,911 | 2,937 | 71,391 | -28,609 | 0,689 | 102,127 | 2,127 | 76,966 | -23,034 |
| 19 | PCB 118 | 2704,306 | 2,466 | 61,799 | -38,201 | 0,575 | 88,991 | -11,009 | 70,827 | -29,173 |
| 20 | p,p'-DDD | 2768,450 | 2,031 | 76,835 | -23,165 | 0,479 | 109,299 | 9,299 | 79,064 | -20,936 |
| 21 | o,p'-DDT | 1955,582 | 0,700 | 157,469 | 57,469 | 0,167 | 221,306 | 121,306 | 118,152 | 18,152 |
| 22 | PCB 153 | 3071,768 | 2,279 | 75,973 | -24,027 | 0,530 | 109,569 | 9,569 | 86,722 | -13,278 |
| 23 | p,p'-DDT | 1072,672 | 0,287 | 210,706 | 110,706 | 0,069 | 292,629 | 192,629 | 148,313 | 48,313 |
| 24 | PCB 138 | 2975,682 | 2,005 | 83,631 | -16,369 | 0,467 | 120,375 | 20,375 | 93,024 | -6,976 |
| 25 | PCB 180 | 2136,829 | 1,354 | 88,974 | -11,026 | 0,317 | 127,457 | 27,457 | 97,469 | -2,531 |
| 26 | OCN | 2413,032 | | | | | | | | |

¹ Со зелена боја е означено со кој метод се добиваат најмали релативни грешки во однос на номиналните концентрации.

4.3.4 Граница на детекција (LOD) и граница на квантификација (LOQ)

Границите на детекција и квантификација на методот се определени со помош на стандардна смеса која содржеше 24 органохлорни соединенија, органохлорни пестициди (ОСР) и полихлорирани бифенили (PCB). Подготвена е серија од четири стандардни раствори со ниски концентрации на компонентите: 0,5 µg/L, 1 µg/L, 2 µg/L и 5 µg/L. За секоја стандардна супстанца се пресметани наклонот и отсечокот на калибрационата права. Во табела 23 се прикажани податоците за LOD и LOQ за сите 24 соединенија во смесата.

Табела 23. Граница на детекција (LOD) и граница на квантификација (LOQ)

| Реден број | Соединение | t_R /min | Површина/ Hz·s | | | | LOD (µg/L) | LOQ (µg/L) | R^2 |
|------------|-------------------------|------------|----------------|--------|--------|--------|------------|------------|--------|
| | | | 0,5 µg/L | 1 µg/L | 2 µg/L | 5 µg/L | | | |
| 1 | α-НСН | 14,401 | 156,1 | 336,9 | 668,1 | 1722,9 | 0,0634 | 0,1921 | 0,9999 |
| 2 | Хексахлоробензен | 14,716 | 614,0 | 1229,8 | 2284,2 | 5373,4 | 0,1394 | 0,4225 | 0,9995 |
| 3 | β-НСН | 15,284 | 71,6 | 141,3 | 254,8 | 586,2 | 0,1829 | 0,5542 | 0,9992 |
| 4 | γ-НСН | 15,571 | 86,3 | 183,1 | 350,1 | 862,8 | 0,0843 | 0,2555 | 0,9998 |
| 5 | PCB 28 | 17,762 | 213,8 | 426,4 | 777,9 | 1757,4 | 0,2342 | 0,7098 | 0,9987 |
| 6 | Хептахлор | 18,496 | 35,9 | 76,8 | 139,7 | 321,0 | 0,2471 | 0,7489 | 0,9985 |
| 7 | PCB 52 | 19,238 | 384,5 | 622,7 | 1069,4 | 1985,7 | 0,6387 | 0,7489 | 0,9985 |
| 8 | Алдрин | 20,071 | 233,3 | 508,4 | 978,2 | 2564,9 | 0,1242 | 0,3764 | 0,9996 |
| 9 | trans-Хептахлор епоксид | 21,921 | 87,3 | 174,8 | 331,0 | 761,4 | 0,1943 | 0,5888 | 0,9991 |
| 10 | cis-Хептахлор епоксид | 22,134 | 156,5 | 322,2 | 610,7 | 1443,6 | 0,1462 | 0,4429 | 0,9995 |
| 11 | o,p'-DDE | 23,272 | 180,2 | 382,8 | 733,5 | 1842,3 | 0,0733 | 0,2220 | 0,9999 |
| 12 | PCB 101 | 23,397 | 301,4 | 601,1 | 1067,7 | 2226,9 | 0,4557 | 1,3810 | 0,9950 |
| 13 | α-Ендосулфан | 23,721 | 165,4 | 338,6 | 637,7 | 1513,1 | 0,1345 | 0,4076 | 0,9996 |
| 14 | p,p'-DDE | 24,747 | 183,8 | 404,9 | 793,6 | 1934,4 | 0,1173 | 0,3553 | 0,9997 |
| 15 | Диелдрин | 24,901 | 87,3 | 192,2 | 352,4 | 872,4 | 0,1419 | 0,4301 | 0,9995 |
| 16 | o,p'-DDD | 25,121 | 69,1 | 141,7 | 251,9 | 547,7 | 0,3582 | 1,0853 | 0,9969 |
| 17 | Ендрин | 25,786 | 119,8 | 289,3 | 382,0 | 560,7 | 1,0473 | 3,1737 | 0,9900 |
| 18 | PCB 118 | 26,099 | 245,1 | 498,6 | 902,0 | 1883,8 | 0,4708 | 1,4268 | 0,9946 |
| 19 | p,p'-DDD | 26,383 | 45,4 | 98,8 | 184,7 | 418,5 | 0,2891 | 0,8762 | 0,9980 |
| 20 | o,p'-DDT | 26,521 | 37,8 | 84,7 | 160,3 | 361,0 | 0,3246 | 0,9838 | 0,9974 |
| 21 | PCB 153 | 26,88 | 355,4 | 703,8 | 1303,6 | 2717,0 | 0,4643 | 1,4070 | 0,9948 |
| 22 | p,p'-DDT | 27,634 | 33,3 | 75,2 | 141,6 | 317,1 | 0,3468 | 1,0510 | 0,9971 |
| 23 | PCB 138 | 27,786 | 352,1 | 717,4 | 1274,6 | 2714,1 | 0,4116 | 1,2471 | 0,9959 |
| 24 | PCB 180 | 29,667 | 369,1 | 736,8 | 1287,7 | 2770,8 | 0,3646 | 1,1050 | 0,9968 |

Границата на детекција (LOD) е определена со помош на следната формула:

$$LOD = \frac{3,3 \sigma}{S}$$

каде σ е стандардна девијација на отсечокот на регресионата права, а S е наклонот.

Со истиот пристап, границата на квантификација (LOQ) е определена со примена на следната формула:

$$LOQ = \frac{10 \sigma}{S}$$

4.4 Испитување на ефикасноста на различни атсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија

4.4.1 Земање примерок од органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили на PUF атсорбенти

4.4.1.1 Активно земање примерок

Ефикасноста на земање примерок (анг. sampling efficiency, SE) по активен пат е определена за секој аналит од смесата со равенката:

$$\% SE = \frac{m_1}{m_0 - m_x} \cdot 100\%$$

каде што:

m_1 = маса на соединението собрано на примарниот PUF, во ng,

m_0 = почетна маса на соединението додадено во промивалка, во ng,

m_x = остаток во промивалката на крајот од тестот, во ng.

Направени се четири повторувања на ефикасноста на собирање на примерок кој содржеше 24 органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили.

Ако се најде некој од аналитите во вториот PUF, тоа е показател дека настанало продирање. Вкупната маса најдена на првиот и вториот PUF атсорбент, m_1+m_2 , дава индикација за целокупната ефикасност за земање примерок на системот. Треба да е запазено следното [23]: збирот од $m_1+m_2+m_x$ мора да биде еднаков на приближно $100\pm 10\%$ од m_0 . Добиените резултати дадени во табела 24 покажуваат дека тестот е валиден за сите испитувани аналити освен за алдрин (79,4 %), *o,p'*-DDT (80,7 %) и *p,p'*-DDT (81,2 %) за кои се добиени поголеми отстапувања, додека за хептахлор епоксид (*cis, trans*), α -ендосулфан и диелдрин се добиени мали отстапувања од потребниот опсег од 90 до 110 %.

Табела 24. Пресметки за утврдување на валидноста на тестот за ефикасност на земање примерок од воздух од четири повторувања

| | Соединение | $(m_1+m_2+m_3)/m_0$ (%) | | | | Средна вредност | RSD (%) |
|----|---------------------------------|-------------------------|--------|--------|--------|-----------------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | | |
| 1 | α -НСН | 105,96 | 110,89 | 98,15 | 97,33 | 102,1 | 7,45 |
| 2 | Хексахлоробензен | 93,47 | 93,95 | 94,09 | 91,52 | 93,3 | 1,27 |
| 3 | β -НСН | 92,17 | 95,48 | 92,96 | 91,42 | 93,0 | 1,90 |
| 4 | γ -НСН | 93,15 | 96,57 | 90,34 | 90,21 | 92,6 | 3,23 |
| 5 | PCB 28 | 98,23 | 101,12 | 94,27 | 94,30 | 97,0 | 3,43 |
| 6 | Хептахлор | 96,96 | 101,07 | 96,00 | 95,70 | 97,4 | 2,55 |
| 7 | PCB 52 | 97,21 | 96,16 | 95,60 | 93,75 | 95,7 | 1,52 |
| 8 | Алдрин | 82,25 | 84,18 | 75,62 | 75,54 | 79,4 | 5,64 |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 85,87 | 91,44 | 87,90 | 84,70 | 87,5 | 3,38 |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 89,82 | 93,66 | 87,90 | 85,66 | 89,3 | 3,80 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 93,11 | 95,21 | 91,86 | 90,70 | 92,7 | 2,08 |
| 12 | PCB 101 | 97,24 | 98,25 | 93,29 | 92,51 | 95,3 | 2,98 |
| 13 | α -Ендосулфан | 89,31 | 90,70 | 87,88 | 86,23 | 88,5 | 2,16 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 93,27 | 97,54 | 91,18 | 91,36 | 93,3 | 3,17 |
| 15 | Диелдрин | 89,63 | 95,53 | 85,69 | 85,75 | 89,1 | 5,20 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 99,90 | 106,17 | 94,03 | 92,20 | 98,1 | 6,44 |
| 17 | Ендрин | 107,51 | 113,27 | 108,86 | 110,00 | 109,9 | 2,24 |
| 18 | PCB 118 | 103,52 | 110,90 | 95,55 | 95,34 | 101,3 | 7,33 |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 98,68 | 107,08 | 90,44 | 91,13 | 96,8 | 8,04 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 80,54 | 84,16 | 79,12 | 78,86 | 80,7 | 3,03 |
| 21 | PCB 153 | 101,86 | 102,65 | 96,81 | 95,73 | 99,3 | 3,52 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 83,83 | 84,80 | 77,18 | 79,09 | 81,2 | 4,52 |
| 23 | PCB 138 | 99,36 | 104,11 | 94,22 | 96,00 | 98,4 | 4,42 |
| 24 | PCB 180 | 97,06 | 103,49 | 94,39 | 91,19 | 96,53 | 5,41 |

Општо земено, аналитички принос и ефикасност на собирање од 75 % се смета за прифатливо изведување на методот. Добиените резултати од четирите определувања се дадени во табела 25. Од резултатите може да се види дека добиените вредности за сите анализи се во бараниот опсег, кој изнесува најмалку 75 %, а истото важи и за релативната стандардна девијација, за која е добиена најголема вредност од 9,29% (релативна стандардна девијација од ± 15 % или помалку се смета за прифатлива) [23].

Табела 25. Пресметки за ефикасност на земање примерок од воздух (%SE)

| | Соединение | SE (%) | | | | Средна вредност | RSD (%) |
|----|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|---------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | | |
| 1 | α -HCH | 98,04 | 103,30 | 96,00 | 95,18 | 98,13 | 3,72 |
| 2 | Хексахлоробензен | 91,23 | 91,73 | 93,74 | 91,17 | 91,97 | 1,31 |
| 3 | β -HCH | 90,04 | 93,41 | 91,26 | 89,75 | 91,11 | 1,83 |
| 4 | γ -HCH | 89,77 | 93,26 | 89,61 | 89,50 | 90,54 | 2,01 |
| 5 | PCB 28 | 98,23 | 101,13 | 94,13 | 94,19 | 96,92 | 3,51 |
| 6 | Хептахлор | 95,89 | 99,99 | 95,12 | 94,78 | 96,44 | 2,50 |
| 7 | PCB 52 | 94,92 | 94,05 | 93,19 | 91,27 | 93,36 | 1,67 |
| 8 | Алдрин | 82,06 | 84,00 | 75,36 | 75,14 | 79,14 | 5,77 |
| 9 | <i>trans</i> -Хептахлор епоксид | 85,76 | 91,37 | 84,63 | 84,58 | 86,59 | 3,73 |
| 10 | <i>cis</i> -Хептахлор епоксид | 89,74 | 93,61 | 87,81 | 85,55 | 89,18 | 3,83 |
| 11 | <i>o,p'</i> -DDE | 92,67 | 94,82 | 91,28 | 90,08 | 92,21 | 2,21 |
| 12 | PCB 101 | 97,11 | 98,16 | 93,10 | 92,30 | 95,17 | 3,05 |
| 13 | α -Ендосулфан | 89,08 | 90,50 | 87,61 | 85,92 | 88,28 | 2,23 |
| 14 | <i>p,p'</i> -DDE | 92,89 | 97,40 | 90,81 | 91,00 | 93,03 | 3,30 |
| 15 | Диелдрин | 89,23 | 95,35 | 85,40 | 85,46 | 88,86 | 5,27 |
| 16 | <i>o,p'</i> -DDD | 99,25 | 106,24 | 92,94 | 90,99 | 97,35 | 7,08 |
| 17 | Ендрин | 124,23 | 113,00 | 107,01 | 108,44 | 113,17 | 6,90 |
| 18 | PCB 118 | 103,97 | 112,31 | 95,20 | 94,97 | 101,61 | 8,14 |
| 19 | <i>p,p'</i> -DDD | 98,44 | 108,43 | 89,21 | 90,02 | 96,52 | 9,29 |
| 20 | <i>o,p'</i> -DDT | 78,73 | 82,64 | 77,89 | 77,57 | 79,21 | 2,95 |
| 21 | PCB 153 | 101,60 | 102,52 | 95,75 | 94,55 | 98,60 | 4,09 |
| 22 | <i>p,p'</i> -DDT | 81,30 | 82,32 | 74,67 | 76,69 | 78,74 | 4,65 |
| 23 | PCB 138 | 98,65 | 104,20 | 93,00 | 94,88 | 97,68 | 5,06 |
| 24 | PCB 180 | 95,64 | 104,39 | 92,36 | 88,29 | 95,17 | 7,19 |

4.4.1.2 Пасивно земање примерок

Според методот на квантификација со внатрешен стандард се пресметани најдените количества на органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили на PUF атсорбентите после пасивното земање примерок во текот на 7 дена. Од овие количества е одземено количеството најдено на PUF атсорбентот кој служеше како слепа проба. Од трите повторувања е најдена средна вредност од најдените маси на соединенијата на атсорбентите. Резултатите од пресметките според двата внатрешни стандарди се дадени во табелите 26 и 27. Сепак, бидејќи претходно за најголем број од соединенијата како поточна се покажа квантификацијата во однос на PCB 155, резултатите во однос на овој внатрешен стандард се сметаат за поверодостојни. Аналитичкиот принос за аналитите се движи во граници од 1,78 % (за PCB 180) до 78,00 % (за *o,p'*-DDT) и генерално е понизок во споредба со аналитичкиот принос при активно земање примерок со исклучок на

хептахлор за кој е добиен принос од 160 % што може да се должи на контаминација или коелуирање. Масата на анализите најдена на саатното стакло после изминатите седум дена е многу помала од почетната маса која е ставена (1000 ng) и е во опсег од 0,08 % (за Алдрин) до 12,22 % од почетната маса (за α -НСН)² за најголем дел од соединенијата (со исклучок на РСВ 138 и РСВ 180, за кои отатокот е 67,64 % и 92,37 % од почетната маса, соодветно). Според ова, една недела е недоволен временски период за земање примерок од ОСРs и РСВs по пасивен пат. Со оглед на тоа што дел од ставеното количество од анализите не е најдено ниту на атсорбентот, ниту на Петриевата здела, тоа значи дека веројатно дел од соединенијата после испарувањето на растворот останале во воздухот во екдикаторот (не се атсорбирале на атсорбентот), а после отворањето на екдикаторот (по изминатите седум дена) преминале во околниот воздух.

² При тоа резултатот за остатокот од *p,p'*-DDT (13,19%) не е земен предвид бидејќи претходно неговата квантификација во однос на РСВ 155 (а и според ОСН) не се покажа како доволно точна.

Табела 26. Најдена маса на PUF атсорбент и Петриева здела после пасивно земање примерок во однос на OCN како внатрешен стандард

| | Соединение | tr/min | PUF | | | Просечна m(X)/ng | RSD/% | % | остаток | | | Просечна m(X)/ng | RSD/% | % |
|----|------------------------------------|--------|----------|----------|----------|---------------------|--------|---------------------------|---------|---------|---------|---------------------|--------|---------------|
| | | | S1 PUF | S2 PUF | S3 PUF | | | | S1 | S2 | S3 | | | |
| | | | m(X)/ng | m(X)/ng | m(X)/ng | | | | m(X)/ng | m(X)/ng | m(X)/ng | | | |
| 1 | α -HCH | 14,360 | 638,654 | 368,029 | 413,605 | 473,429 | 30,605 | 47,343³ | 7,094 | 148,101 | 150,397 | 122,864 | 37,208 | 12,286 |
| 2 | HCB | 14,664 | 511,261 | 287,671 | 326,787 | 375,240 | 31,822 | 37,524 | 4,417 | 3,627 | 3,696 | 3,913 | 11,180 | 0,391 |
| 3 | β -HCH | 15,292 | 352,346 | 209,150 | 247,735 | 269,744 | 27,467 | 26,974 | 4,958 | 6,944 | 5,279 | 5,727 | 18,613 | 0,573 |
| 4 | γ -HCH | 15,529 | 704,751 | 396,534 | 467,638 | 522,974 | 30,860 | 52,297 | 74,053 | 117,684 | 118,720 | 103,485 | 24,636 | 10,349 |
| 5 | PCB-28 | 17,708 | 292,401 | 202,503 | 230,683 | 241,863 | 19,011 | 24,186 | 1,578 | 0,945 | 1,360 | 1,294 | 24,873 | 0,129 |
| 6 | Хептахлор | 18,429 | 2272,383 | 1447,464 | 1730,632 | 1816,826 | 23,071 | 181,683 | 26,051 | 29,746 | 20,512 | 25,437 | 18,272 | 2,544 |
| 7 | PCB-52 | 19,253 | 537,199 | 476,166 | 510,229 | 507,865 | 6,022 | 50,786 | 9,950 | 10,222 | 9,393 | 9,855 | 4,283 | 0,985 |
| 8 | Алдрин | 20,000 | 232,097 | 156,009 | 183,804 | 190,637 | 20,196 | 19,064 | 1,027 | 0,741 | 0,659 | 0,809 | 23,863 | 0,081 |
| 9 | Хептахлор епоксид (<i>trans</i>) | 21,859 | 173,269 | 148,116 | 161,901 | 161,095 | 7,819 | 16,110 | 2,452 | 1,683 | 1,807 | 1,981 | 20,859 | 0,198 |
| 10 | Хептахлор епоксид (<i>cis</i>) | 22,074 | 165,675 | 150,974 | 155,014 | 157,221 | 4,831 | 15,722 | 2,735 | 1,733 | 1,504 | 1,991 | 32,873 | 0,199 |
| 11 | PCB-155 (IS) | 22,889 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 12 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,211 | 93,268 | 99,924 | 132,282 | 108,491 | 19,237 | 10,849 | 2,684 | 2,049 | 1,729 | 2,154 | 22,574 | 0,215 |
| 13 | PCB-101 | 23,342 | 95,563 | 112,331 | 151,590 | 119,828 | 23,998 | 11,983 | 3,980 | 3,856 | 2,889 | 3,575 | 16,704 | 0,358 |
| 14 | α -Ендосулфан | 23,654 | 126,052 | 128,131 | 148,065 | 134,082 | 9,064 | 13,408 | 2,934 | 1,665 | 1,800 | 2,133 | 32,687 | 0,213 |
| 15 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,702 | 48,102 | 65,007 | 94,741 | 69,284 | 34,080 | 6,928 | 4,131 | 1,204 | 0,549 | 2,668 | 77,598 | 0,267 |
| 16 | Диелдрин | 24,850 | 89,671 | 99,042 | 122,813 | 103,842 | 16,452 | 10,384 | 5,302 | 2,178 | 3,075 | 3,518 | 45,720 | 0,352 |
| 17 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,079 | 42,466 | 58,198 | 86,231 | 62,298 | 35,585 | 6,230 | 7,202 | 7,018 | 5,566 | 6,596 | 13,589 | 0,660 |
| 18 | Ендрин | 25,739 | 106,008 | 124,092 | 157,221 | 129,107 | 20,117 | 12,911 | 18,311 | 11,861 | 12,916 | 14,363 | 24,090 | 1,436 |
| 19 | PCB-118 | 26,067 | 48,451 | 67,800 | 97,782 | 71,344 | 34,839 | 7,134 | 8,739 | 9,513 | 9,001 | 9,084 | 4,338 | 0,908 |
| 20 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,367 | 18,328 | 29,808 | 52,443 | 33,526 | 51,777 | 3,353 | 204,146 | 125,659 | 91,863 | 140,556 | 40,984 | 14,056 |
| 21 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,473 | 416,168 | 763,987 | 1418,753 | 866,303 | 58,763 | 86,630 | / | / | / | / | / | / |
| 22 | PCB-153 | 26,849 | 34,037 | 53,610 | 86,758 | 58,135 | 45,842 | 5,814 | / | 46,524 | 46,642 | 81,446 | 74,141 | 8,145 |
| 23 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,640 | 37,076 | 33,872 | 33,556 | 34,835 | 5,591 | 3,483 | 151,172 | / | / | / | / | / |
| 24 | PCB-138 | 27,757 | 30,097 | 43,291 | 74,171 | 49,186 | 45,990 | 4,919 | 238,783 | 92,559 | 94,880 | 142,074 | 58,956 | 14,207 |
| 25 | PCB-180 | 29,662 | 10,365 | 17,218 | 31,758 | 19,780 | 55,228 | 1,978 | 735,689 | / | 561,172 | 432,287 | 88,924 | 43,229 |
| 26 | OCN (IS) | 33,530 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |

³ Со задебелени броеви е означено колку % од номиналната маса е најдено на PUF атсорбентот или Петриевата здела (остаток) после експериментот (средна вредност од трите повторувања)

Табела 27. Најдена маса на PUF атсорбент и Петриева здела после пасивно земање примерок во однос на PCB-155 како внатрешен стандард

| | Соединение | t_R /min | PUF | | | Просечна $m(X)$ /ng | RSD/% | % | Остаток | | | Просечна $m(X)$ /ng | RSD % | % |
|----|------------------------------------|------------|------------|------------|------------|---------------------|--------|---------------------------|------------|------------|------------|---------------------|--------|---------------|
| | | | S1 PUF | S2 PUF | S3 PUF | | | | S1 | S2 | S3 | | | |
| | | | $m(X)$ /ng | $m(X)$ /ng | $m(X)$ /ng | | | | $m(X)$ /ng | $m(X)$ /ng | $m(X)$ /ng | | | |
| 1 | α -НСН | 14,360 | 523,523 | 349,488 | 371,250 | 414,754 | 22,863 | 41,475⁴ | 86,528 | 140,616 | 139,417 | 122,187 | 25,279 | 12,219 |
| 2 | НСВ | 14,664 | 419,095 | 273,179 | 293,323 | 328,532 | 24,069 | 32,853 | 4,065 | 3,443 | 3,427 | 3,645 | 9,981 | 0,364 |
| 3 | β -НСН | 15,292 | 288,828 | 198,614 | 222,366 | 236,603 | 19,764 | 23,660 | 4,563 | 6,593 | 4,894 | 5,350 | 20,358 | 0,535 |
| 4 | γ -НСН | 15,529 | 577,704 | 376,558 | 419,749 | 458,004 | 23,120 | 45,800 | 73,730 | 111,736 | 110,052 | 75,173 | 21,799 | 9,851 |
| 5 | PCB-28 | 17,708 | 239,689 | 192,301 | 207,060 | 213,017 | 11,384 | 21,302 | 1,452 | 0,897 | 1,261 | 1,203 | 23,454 | 0,120 |
| 6 | Хептахлор | 18,429 | 1862,735 | 1374,544 | 1553,405 | 1596,895 | 15,467 | 159,689 | 23,975 | 28,243 | 19,015 | 23,744 | 19,451 | 2,374 |
| 7 | PCB-52 | 19,253 | 440,357 | 452,178 | 457,979 | 450,171 | 1,995 | 45,017 | 9,157 | 9,705 | 8,708 | 9,190 | 5,435 | 0,919 |
| 8 | Алдрин | 20,000 | 190,257 | 148,150 | 164,981 | 167,796 | 12,631 | 16,780 | 0,945 | 0,703 | 0,611 | 0,753 | 22,895 | 0,075 |
| 9 | Хептахлор епоксид (<i>trans</i>) | 21,859 | 142,034 | 140,655 | 145,321 | 142,670 | 1,680 | 14,267 | 2,257 | 1,598 | 1,675 | 1,843 | 19,549 | 0,184 |
| 10 | Хептахлор епоксид (<i>cis</i>) | 22,074 | 135,809 | 143,369 | 139,139 | 139,439 | 2,717 | 13,944 | 2,517 | 1,645 | 1,395 | 1,852 | 31,799 | 0,185 |
| 11 | PCB-155 (IS) | 22,889 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 12 | <i>o,p'</i> -DDE | 23,211 | 76,454 | 94,890 | 118,736 | 96,693 | 21,924 | 9,669 | 2,470 | 1,945 | 1,603 | 2,006 | 21,782 | 0,201 |
| 13 | PCB-101 | 23,342 | 78,335 | 106,672 | 136,066 | 107,025 | 26,972 | 10,702 | 3,663 | 3,661 | 2,678 | 3,334 | 17,033 | 0,333 |
| 14 | α -Ендосулфан | 23,654 | 103,328 | 121,676 | 132,903 | 119,302 | 12,514 | 11,930 | 2,701 | 1,581 | 1,668 | 1,983 | 31,398 | 0,198 |
| 15 | <i>p,p'</i> -DDE | 24,702 | 39,430 | 61,732 | 85,039 | 62,067 | 36,745 | 6,207 | 3,802 | 1,143 | 0,479 | 1,648 | 76,044 | 0,247 |
| 16 | Диелдрин | 24,850 | 73,506 | 94,052 | 110,236 | 92,598 | 19,880 | 9,260 | 4,880 | 2,068 | 2,851 | 3,266 | 44,433 | 0,327 |
| 17 | <i>o,p'</i> -DDD | 25,079 | 34,810 | 55,266 | 77,400 | 55,826 | 38,156 | 5,583 | 17,034 | 6,664 | 5,160 | 12,286 | 67,215 | 0,962 |
| 18 | Ендрин | 25,739 | 86,898 | 117,841 | 141,120 | 115,286 | 23,594 | 11,529 | 16,852 | 11,261 | 11,973 | 13,362 | 22,774 | 1,336 |
| 19 | PCB-118 | 26,067 | 39,716 | 64,384 | 87,769 | 63,956 | 37,572 | 6,396 | 14,854 | 9,033 | 8,344 | 20,744 | 33,292 | 1,074 |
| 20 | <i>p,p'</i> -DDD | 26,367 | 15,024 | 28,306 | 47,072 | 30,134 | 53,435 | 3,013 | 187,876 | 91,890 | 85,156 | 91,011 | 47,238 | 12,164 |
| 21 | <i>o,p'</i> -DDT | 26,473 | 341,145 | 725,499 | 1273,465 | 780,036 | 60,067 | 78,004 | 0,000 | / | / | / | / | / |
| 22 | PCB-153 | 26,849 | 27,901 | 50,910 | 77,874 | 52,228 | 47,891 | 5,223 | 139,124 | 44,173 | 43,237 | 75,511 | 72,959 | 7,551 |
| 23 | <i>p,p'</i> -DDT | 27,640 | 25,029 | 26,490 | 33,556 | 28,358 | 16,081 | 2,836 | / | / | / | / | / | 13,186 |
| 24 | PCB-138 | 27,757 | 24,671 | 41,110 | 66,576 | 44,119 | 47,857 | 4,412 | 219,753 | 87,881 | 87,954 | 131,863 | 57,723 | 67,642 |
| 25 | PCB-180 | 29,662 | 8,496 | 16,351 | 28,506 | 17,784 | 56,689 | 1,778 | 677,058 | 832,002 | 520,203 | 676,421 | 23,048 | 92,365 |
| 26 | OCN (IS) | 33,530 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |

⁴ Со задебелени броеви е означено колку % од номиналната маса е најдено на PUF атсорбентот или Петриевата здела (остаток) после експериментот (средна вредност од трите повторувања)

4.4.2 Земање примерок од органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили на Radiello атсорбенти

Ефикасноста на активниот јаглен како атсорбент за органски молекули (како пестициди и полихлорирани бифенили) е позната многу одамна [9, 22, 88]. Активниот јаглен е еден од најчесто користените атсорбенти за испарливи органски соединенија во воздух кој се користи во комбинација со десорпција со растворувач поради широкиот опсег на големини на порите, големата специфична површина ($800\text{--}1500\text{ m}^2/\text{g}$) и стабилноста на високи температури [89]. Се покажало дека филтрите од активен јаглен се ефикасни за земање примерок од пестициди во воздух и вода [90, 91]. Полихлорирани бифенили исто така имаат силен афинитет кон активен јаглен [92], па затоа овој атсорбент бил користен за атсорпција на полихлорирани бифенили од почва, седименти и водни средини [88, 93-95]. Но во литературата нема многу податоци за атсорпцијата на PCBs присутни во воздух на активен јаглен.

Во табелите 28-30 се дадени резултатите од експериментите за испитување на ефикасноста на Radiello атсорбентите со активен јаглен за задржување на полуиспарливи органски соединенија по активен и пасивен пат. Забележано е дека површината под пикот за OCN во примероците е многу помала ($24\text{--}53\text{ Hz}$) во однос на добиениот одговор за OCN во внатрешниот стандард ($280,340\text{ Hz}$). Причина за ова може да биде распаѓање на OCN поради реакции на површината на активниот јаглен при загревање или поверојатно задржувањето на октахлоронафталенот на површината на активниот јаглен и после екстракцијата. Се покажало дека хлорирани ароматични соединенија многу силно се задржуваат на активната површина од честичките од јаглерод. Афинитетот на овие соединенија кон површината на активниот јаглен се должи на нивната планарна структура. Затоа како поверодостојна се покажа квантификацијата во однос на PCB 155 како внатрешен стандард.

Генерално, аналитичкиот принос при пасивно земање примерок од OCPs и PCBs на Radiello атсорбенти во текот на една недела на $22\text{ }^\circ\text{C}$ е низок (табела 29). Причина за ова не е многу силното задржување на аналитите на активниот јаглен, бидејќи истата постапка за екстракција е користена и за анализа на Radiello атсорбентите после активно земање примерок кои се ефикасно екстрахирани. Причина за нискиот принос по пасивен пат може да биде ниската температура, тоа што OCPs и PCBs имаат многу понизок парен притисок, недоволно долг период на изложеност како и малата испарливост на испитуваните соединенија. Веројатно PUF атсорбентите имаат многу поголема активна површина и афинитет за вакви супстанции, во споредба со Radiello. Од друга страна, при

активно земање примерок на Radiello атсорбент за истите соединенија се добиени приноси над 100 % за повеќето соединенија. Причината за повисок принос може да биде подобрената испарливост при постојана циркулација на воздух со определен проток при земањето примерок, а за приносите над 100 % треба внимателно да се провери методот на квантификација и сигналот од внатрешниот стандард.

Табела 28. Најдена маса на Radiello апсорбент после активно земање примерок (во однос на PCB 155 како внатрешен стандард)

| | Соединение (проба) | Radiello 1 | | Radiello 2 | | Промивалка | | m_{blank} (ng) | m_0 (ng) | %SE |
|----|---------------------------|-----------------|------------|-----------------|------------|-----------------|------------|------------------|------------|----------------|
| | | Површина (Hz·s) | m_1 (ng) | Површина (Hz·s) | m_2 (ng) | Површина (Hz·s) | m_r (ng) | | | |
| 1 | α -HCH | 2495,294 | 1225,791 | 200,369 | 98,131 | 16,121 | 7,997 | 68,025 | 1000 | 116,710 |
| 2 | HCB | 2319,368 | 1043,153 | 72,602 | 32,554 | 10,2635 | 4,662 | 36,482 | 1000 | 101,139 |
| 3 | β -HCH | 878,756 | 1148,183 | 206,769 | 269,345 | 19,442 | 25,653 | 25,386 | 1000 | 115,236 |
| 4 | γ -HCH | 1684,855 | 1170,203 | 108,658 | 75,239 | 8,009 | 5,617 | 6,729 | 1000 | 117,005 |
| 5 | PCB 28 | 837,141 | 1221,172 | 52,004 | 75,630 | 5,2735 | 7,768 | 1,636 | 1000 | 122,908 |
| 6 | Хептахлор | 845,689 | 1256,787 | 207,86 | 307,966 | 3,5465 | 5,322 | 24,755 | 1000 | 123,862 |
| 7 | PCB 52 | 635,124 | 1115,092 | 189,52 | 331,732 | 6,935 | 12,296 | 59,618 | 1000 | 106,861 |
| 8 | Алдрин | 954,568 | 738,256 | 286,088 | 220,587 | 4,6115 | 3,602 | 4,257 | 1000 | 73,665 |
| 9 | Хептахлор епоксид (trans) | 857,481 | 1056,194 | 194,661 | 239,044 | 7,638 | 9,501 | 1,641 | 1000 | 106,467 |
| 10 | Хептахлор епоксид (cis) | 976,214 | 1082,735 | 242,016 | 267,609 | 8,687 | 9,730 | 0,514 | 1000 | 109,285 |
| 11 | PCB 155 (IS) | 1233,362 | / | 1237,116 | / | 1221,345 | / | / | / | / |
| 12 | <i>o,p'</i> -DDE | 888,146 | 1072,151 | 229,386 | 276,070 | 16,3185 | 19,893 | / | 1000 | 109,391 |
| 13 | PCB 101 | 686,007 | 1120,767 | 168,005 | 273,646 | 20,9495 | 34,563 | 4,036 | 1000 | 115,671 |
| 14 | α -ендосулфан | 939,351 | 1071,386 | 200,41 | 227,886 | 14,4955 | 16,696 | 1,134 | 1000 | 108,842 |
| 15 | <i>p,p'</i> -DDE | 1422,626 | 1160,381 | 352,095 | 286,319 | 48,6735 | 40,092 | 1,001 | 1000 | 120,780 |
| 16 | Диелдрин | 700,779 | 1245,530 | 144,7 | 256,402 | 16,163 | 29,010 | 1,138 | 1000 | 128,157 |
| 17 | <i>o,p'</i> -DDD | 470,450 | 1328,397 | 86,559 | 243,673 | 31,5005 | 89,822 | 8,748 | 1000 | 144,988 |
| 18 | Ендрин | 557,223 | 1542,418 | 108,176 | 298,527 | 19,3505 | 54,090 | 11,858 | 1000 | 161,808 |
| 19 | PCB 118 | 883,698 | 1238,236 | 28,046 | 39,179 | 73,1525 | 103,510 | 3,256 | 1000 | 137,757 |
| 20 | <i>p,p'</i> -DDD | 530,685 | 1344,362 | 35,45 | 89,531 | 67,5865 | 172,899 | / | 1000 | 162,539 |
| 21 | <i>o,p'</i> -DDT | 582,854 | 879,097 | 40,584 | 61,026 | 44,3605 | 67,566 | / | 1000 | 94,280 |
| 22 | PCB 153 | 1109,545 | 1108,301 | 172,077 | 171,363 | 125,8315 | 126,927 | 5,381 | 1000 | 126,326 |
| 23 | <i>p,p'</i> -DDT | 664,992 | 815,035 | 14,259 | 17,423 | 97,8875 | 121,154 | / | 1000 | 92,739 |
| 24 | PCB 138 | 1300,998 | 1104,319 | 170,112 | 143,957 | 167,0655 | 143,205 | 3,950 | 1000 | 128,428 |
| 25 | PCB 180 | 1280,508 | 935,190 | 94,035 | 68,468 | 387,6635 | 285,907 | 1,740 | 1000 | 130,718 |
| 26 | OCN (IS) | 8,662 | / | 17,895 | / | 1006,807 | / | / | / | / |

Табела 29. Најдена маса на Radiello атсорбент после пасивно земање примерок (во однос на PCB 155 како внатрешен стандард)

| | Соединение | Rad 1 | | Петриева здела 1 | Rad 2 | | Петриева здела 2 | Rad 3 (стар) | | Петриева здела 3 | Средна вредност | Средна вредност | Средна вредност |
|----|------------------------------|--------------------|---------|---|--------------------|---------|---|--------------------|---------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | Површина (Hz·s) | m(X)/ng | m ₁ (X) _{остаток} / ng | Површина (Hz·s) | m(X)/ng | m ₂ (X) _{остаток} / ng | Површина (Hz·s) | m(X)/ng | m ₃ (X) _{остаток} / ng | m(X)/ng | % | % остаток |
| 1 | α-НСН | 44,753 | 29,187 | 8,299 | 54,679 | 31,188 | 20,747 | 47,700 | 35,384 | 1,875 | 31,920 | 3,192 | 1,031 |
| 2 | НСВ | 9,887 | 6,306 | 3,601 | 0,000 | 6,780 | 3,979 | 10,604 | 0,000 | 2,475 | 4,362 | 0,436 | 0,335 |
| 3 | β-НСН | 4,704 | 25,666 | 120,123 | 3,782 | 31,371 | 79,927 | 5,735 | 20,475 | 23,624 | 25,838 | 2,584 | 7,456 |
| 4 | γ-НСН | 43,513 | 46,586 | 9,116 | 39,885 | 51,811 | 44,329 | 48,270 | 42,371 | 7,007 | 46,923 | 4,692 | 2,015 |
| 5 | PCB 28 | 4,174 | 9,760 | 8,403 | 4,733 | 12,731 | 6,451 | 5,431 | 10,981 | 6,514 | 11,157 | 1,116 | 0,712 |
| 6 | Хептахлор | 41,114 | 67,509 | 13,528 | 33,083 | 64,089 | 14,762 | 38,932 | 53,900 | 14,936 | 61,833 | 6,183 | 1,441 |
| 7 | PCB 52 | 286,827 | 959,297 | 179,199 | 222,583 | 635,837 | 206,170 | 189,630 | 738,654 | 211,237 | 777,930 | 77,793 | 19,887 |
| 8 | Алдрин | 0,000 | / | 3,055 | 0,000 | / | 2,610 | 0,000 | / | 1,291 | / | / | 0,232 |
| 9 | Хептахлор епоксид (trans) | 22,970 | 46,231 | 11,306 | 17,881 | 70,833 | 13,120 | 35,104 | 35,709 | 13,545 | 50,924 | 5,092 | 1,266 |
| 10 | Хептахлор епоксид (cis) | 2,425 | 4,950 | 9,166 | 2,109 | 6,608 | 6,862 | 3,229 | 4,272 | 5,805 | 5,277 | 0,528 | 0,728 |
| 11 | PCB 155 (IS) | 547,813 | / | / | 552,098 | / | / | 546,420 | / | / | / | / | / |
| 12 | o,p'-DDE | 0,000 | / | 34,497 | 0,000 | / | 28,476 | 0,000 | / | 8,355 | / | / | 2,378 |
| 13 | PCB 101 | 1,965 | 9,375 | 79,094 | 1,575 | 11,490 | 75,359 | 2,402 | 7,456 | 14,696 | 9,440 | 0,944 | 5,638 |
| 14 | α-ендосулфан | 7,511 | 20,492 | 15,863 | 10,583 | 25,859 | 12,165 | 9,454 | 28,649 | 6,611 | 25,000 | 2,500 | 1,155 |
| 15 | p,p'-DDE | 3,244 | 8,818 | 248,396 | 2,591 | 9,233 | 253,654 | 3,388 | 6,988 | 36,138 | 8,346 | 0,835 | 17,940 |
| 16 | Диелдрин | 2,355 | 7,347 | 36,851 | 1,997 | 7,728 | 27,146 | 2,471 | 6,182 | 8,820 | 7,086 | 0,709 | 2,427 |
| 17 | o,p'-DDD | 1,451 | 7,186 | 537,544 | 1,708 | 9,707 | 546,083 | 1,955 | 8,393 | 135,321 | 8,429 | 0,843 | 40,632 |
| 18 | Ендрин | 2,327 | 11,353 | 131,352 | 2,596 | 11,524 | 110,614 | 2,356 | 12,567 | 19,915 | 11,815 | 1,182 | 8,729 |
| 19 | PCB 118 | 57,322 | 125,109 | 720,764 | 9,995 | 79,274 | 740,664 | 13,476 | 58,192 | 192,541 | 87,525 | 8,752 | 55,132 |
| 20 | p,p'-DDD | 1,455 | 7,855 | 1107,244 | 1,904 | 13,536 | 1130,736 | 2,501 | 10,199 | 445,252 | 10,530 | 1,053 | 89,441 |
| 21 | o,p'-DDT | 2,845 | 37,252 | 572,227 | 2,100 | 34,420 | 575,231 | 2,622 | 27,284 | 125,735 | 32,985 | 3,299 | 42,440 |
| 22 | PCB 153 | 1,932 | 10,605 | 1015,670 | 1,511 | 11,166 | 1002,595 | 2,029 | 8,229 | 373,848 | 10,000 | 1,000 | 79,737 |
| 23 | p,p'-DDT | 2,407 | 72,286 | 1040,709 | 2,081 | 68,436 | 1040,433 | 2,273 | 62,011 | 342,550 | 67,577 | 6,758 | 80,790 |
| 24 | PCB 138 | 0,000 | / | 1175,429 | 0,000 | / | 1136,263 | 0,000 | / | 469,968 | / | / | 92,722 |
| 25 | PCB 180 | 17,674 | 126,443 | 842,391 | 12,217 | 103,591 | 835,377 | 14,443 | 86,724 | 891,729 | 105,586 | 10,559 | 85,650 |
| 26 | OCN (IS) | 24,900 | 195,766 | / | 52,784 | / | / | 32,359 | / | / | / | / | / |

Табела 30. Најдена маса на Radiello атсорбент после пасивно земање примерок (во однос на октахлоронафтален (OCN) како внатрешен стандард)

| Соединение | Radiello 1 | | Петриева здела 1 | Radiello 2 | | Петриева здела 2 | Radiello 3 (пречистен) | | Петриева здела 3 | Средна вредност | Средна вредност | Средна вредност |
|--------------------------------------|--------------------|----------|---|--------------------|----------|---|------------------------|----------|---|--------------------|--------------------|--------------------|
| | Површина (Hz·s) | m(X)/ng | m ₁ (X) _{остаток} / ng | Површина (Hz·s) | m(X)/ng | m ₂ (X) _{остаток} / ng | Површина (Hz·s) | m(X)/ng | m ₃ (X) _{остаток} / ng | m(X)/ng | % | % остаток |
| 1 α-НСН | 44,753 | 298,181 | 8,348 | 54,679 | 244,559 | 20,818 | 47,700 | 171,860 | 1,870 | 238,200 | 23,820 | 1,035 |
| 2 НСВ | 9,887 | 64,420 | 3,622 | 0,000 | 227,894 | 30,409 | 10,604 | 0,000 | 2,468 | 97,438 | 9,744 | 1,217 |
| 3 β-НСН | 4,704 | 262,211 | 120,839 | 3,782 | 30,281 | 21,422 | 5,735 | 99,449 | 23,558 | 130,647 | 13,065 | 5,527 |
| 4 γ-НСН | 43,513 | 475,940 | 9,170 | 39,885 | 140,413 | 797,875 | 48,270 | 205,797 | 6,988 | 274,050 | 27,405 | 27,134 |
| 5 РСВ 28 | 4,174 | 99,706 | 8,453 | 4,733 | 75,412 | 57,684 | 5,431 | 53,334 | 6,496 | 76,151 | 7,615 | 2,421 |
| 6 Хептахлор | 41,114 | 689,688 | 13,609 | 33,083 | 78,151 | 116,742 | 38,932 | 261,797 | 14,895 | 343,212 | 34,321 | 4,842 |
| 7 РСВ 52 | 286,827 | 9800,426 | 180,268 | 222,583 | 4985,816 | 60,429 | 189,630 | 3587,682 | 210,650 | 6124,641 | 612,464 | 15,045 |
| 8 Алдрин | 0,000 | / | 3,073 | 0,000 | / | 135,278 | 0,000 | / | 1,288 | / | / | 4,655 |
| 9 Хептахлор епоксид (<i>trans</i>) | 22,970 | 472,307 | 11,373 | 17,881 | 102,900 | 101,286 | 35,104 | 173,441 | 13,508 | 249,549 | 24,955 | 4,206 |
| 10 Хептахлор епоксид (<i>cis</i>) | 2,425 | 50,573 | 9,220 | 2,109 | 88,396 | 64,427 | 3,229 | 20,748 | 5,789 | 53,239 | 5,324 | 2,648 |
| 11 РСВ 155 (IS) | 547,813 | / | / | 552,098 | / | / | 546,420 | / | / | / | / | / |
| 12 <i>o,p'</i> -DDE | 0,000 | / | 34,702 | 0,000 | / | 46,731 | 0,000 | / | 8,331 | / | / | 2,992 |
| 13 РСВ 101 | 1,965 | 95,781 | 79,565 | 1,575 | 90,094 | 35,080 | 2,402 | 36,215 | 14,655 | 74,030 | 7,403 | 4,310 |
| 14 α-ендосулфан | 7,511 | 209,354 | 15,957 | 10,583 | 62,520 | 49,380 | 9,454 | 139,152 | 6,592 | 137,008 | 13,701 | 2,398 |
| 15 <i>p,p'</i> -DDE | 3,244 | 90,087 | 249,878 | 2,591 | 52,067 | 65,993 | 3,388 | 33,943 | 36,037 | 58,699 | 5,870 | 11,730 |
| 16 Диелдрин | 2,355 | 75,057 | 37,071 | 1,997 | 45,579 | 41,478 | 2,471 | 30,025 | 8,795 | 50,220 | 5,022 | 2,912 |
| 17 <i>o,p'</i> -DDD | 1,451 | 73,416 | 540,751 | 1,708 | 36,867 | 36,033 | 1,955 | 40,767 | 134,946 | 50,350 | 5,035 | 23,724 |
| 18 Ендрин | 2,327 | 115,989 | 132,136 | 2,596 | 28,122 | 30,320 | 2,356 | 61,041 | 19,860 | 68,384 | 6,838 | 6,077 |
| 19 РСВ 118 | 57,322 | 3436,172 | 725,064 | 9,995 | 621,611 | 30,765 | 13,476 | 282,640 | 192,006 | 1446,808 | 144,681 | 31,595 |
| 20 <i>p,p'</i> -DDD | 1,455 | 80,248 | 1113,850 | 1,904 | 43,148 | 33,230 | 2,501 | 49,537 | 444,016 | 57,644 | 5,764 | 53,037 |
| 21 <i>o,p'</i> -DDT | 2,845 | 380,580 | 575,641 | 2,100 | 9,538 | 13,486 | 2,622 | 132,520 | 125,385 | 174,213 | 17,421 | 23,817 |
| 22 РСВ 153 | 1,932 | 108,340 | 1021,730 | 1,511 | 25,928 | 31,591 | 2,029 | 39,971 | 372,810 | 58,080 | 5,808 | 47,538 |
| 23 <i>p,p'</i> -DDT | 2,407 | 738,491 | 1046,918 | 2,081 | 4,261 | 5,848 | 2,273 | 301,188 | 341,598 | 347,980 | 34,798 | 46,479 |
| 24 РСВ 138 | 0,000 | / | 1182,442 | 0,000 | / | 28,942 | 0,000 | / | 468,663 | / | / | 56,002 |
| 25 РСВ 180 | 17,674 | 1291,769 | 1853,383 | 12,217 | 812,291 | 24,461 | 14,443 | 421,223 | 889,252 | 841,761 | 84,176 | 92,237 |
| 26 OCN (IS) | 24,900 | / | / | 52,784 | / | / | 32,359 | / | / | / | / | / |

4.4.3 Земање примерок од испарливи органски соединенија на Radiello атсорбенти

Во табела 31 се дадени резултатите од трите повторувања од експериментот за испитување на ефикасноста на земање примерок од VOCs на Radiello атсорбенти по пасивен пат. На Петриевата здела на почеток од експериментот е ставен раствор кој содржи 2 g од секое соединение. После изложеност од една недела определените вредности за ефикасноста се во опсег од 62-96 % за соединенијата во смесата. Со тоа се потврдува дека Radiello атсорбентите со активен јаглен се погодни за земање примерок од испарливи органски соединенија.

Табела 31. Најдена маса на Radiello атсорбент после пасивно земање примерок од VOCs

| | Radiello 1 | Radiello 2 | Radiello 3 | | |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|--|--------|
| Соединение | <i>m/ng</i> | <i>m/ng</i> | <i>m/ng</i> | <i>m</i> _{ср.вред.} / <i>ng</i> | SE/% |
| толуен | 1,652 | 2,198 | 1,761 | 1,870 | 93,502 |
| етилбензен | 1,762 | 2,183 | 1,555 | 1,833 | 91,661 |
| <i>p+m</i> -ксилен | 1,570 | 2,147 | 1,388 | 1,702 | 85,087 |
| <i>o</i> -ксилен | 1,175 | 1,504 | 1,087 | 1,256 | 62,781 |
| тетрахлороетилен | 1,493 | 2,254 | 2,070 | 1,939 | 96,954 |
| хлоробензен | 1,434 | 1,597 | 1,245 | 1,425 | 71,267 |

4.5 Мониторинг на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во Скопје

4.5.1 Испарливи органски соединенија

Во табелите 1-10 во Прилог 1 се дадени детектираните соединенија и нивните проценети концентрации на секоја локација за секој месец од јануари до октомври 2022. Масените спектри на соединенијата се дадени во Прилог 2. Идентификуваните соединенија се групирани во четири групи (алифатични јаглеводороди, ароматични јаглеводороди, терпени и деривати на јаглеводороди), а вкупните проценети концентрации за секоја група се дадени во табела 32. На слика 23 е даден графички приказ на вкупните месечни концентрации на различните групи VOCs во воздух на петте локации.

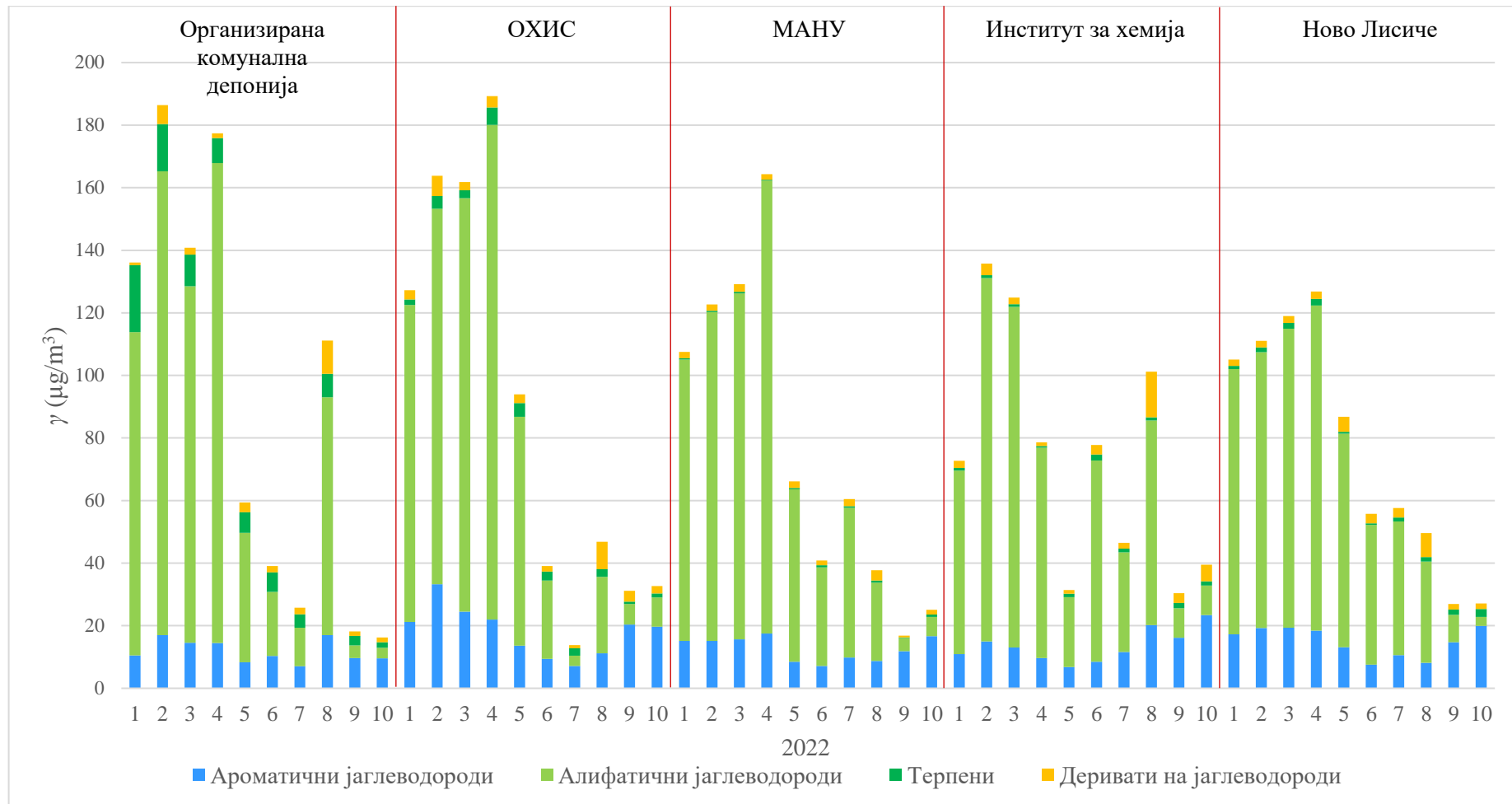
Табела 32. Процентни вкупни месечни концентрации на различните групи VOCs во воздух на петте локации изразени во $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$

| | 10.2021 | 11.2021 | 12.2021 | 1.2022 | | | | | 2.2022 | | | | |
|---------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|--------|--------------------|-------------|
| | Комунална депонија | Комунална депонија | Комунална депонија | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
| Ароматични јаглеводороди | 26,59 | 12,61 | 19,81 | 10,54 | 21,17 | 15,16 | 10,89 | 17,21 | 16,97 | 33,22 | 15,18 | 15,01 | 19,24 |
| Алифатични јаглеводороди | 144,05 | 59,39 | 67,80 | 103,29 | 101,33 | 89,94 | 58,72 | 84,79 | 148,29 | 120,08 | 105,10 | 116,13 | 88,16 |
| Терпени | 24,64 | 27,43 | 29,09 | 21,45 | 1,80 | 0,35 | 0,86 | 1,03 | 15,06 | 4,02 | 0,35 | 0,92 | 1,57 |
| Деривати на јаглеводороди | 1,95 | 6,83 | 11,95 | 0,84 | 2,96 | 2,06 | 2,26 | 2,07 | 6,12 | 6,48 | 2,08 | 3,71 | 2,03 |
| Вкупно VOCs | 197,22 | 106,26 | 128,66 | 136,11 | 127,27 | 107,51 | 72,73 | 105,09 | 186,43 | 163,81 | 122,71 | 135,76 | 111,01 |
| | 3.2022 | | | | | 4.2022 | | | | | | | |
| | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | | | |
| Ароматични јаглеводороди | 14,53 | 24,47 | 15,65 | 13,02 | 19,34 | 14,49 | 21,96 | 17,52 | 9,67 | 18,45 | | | |
| Алифатични јаглеводороди | 113,99 | 132,15 | 110,55 | 108,93 | 95,55 | 153,41 | 158,14 | 144,74 | 67,23 | 103,87 | | | |
| Терпени | 10,07 | 2,54 | 0,51 | 0,80 | 1,89 | 8,00 | 5,58 | 0,26 | 0,50 | 2,15 | | | |
| Деривати на јаглеводороди | 2,25 | 2,62 | 2,44 | 2,09 | 2,18 | 1,52 | 3,55 | 1,82 | 1,18 | 2,31 | | | |
| Вкупно VOCs | 140,84 | 161,77 | 129,17 | 124,84 | 118,96 | 177,41 | 189,23 | 164,34 | 78,58 | 126,79 | | | |

Магистерска работа

| | 5.2022 | | | | | 6.2022 | | | | |
|---------------------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------------|
| | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
| Ароматични јаглеворододи | 8,35 | 13,64 | 8,51 | 6,83 | 13,11 | 10,37 | 9,45 | 7,11 | 8,50 | 7,55 |
| Алифатични јаглеворододи | 41,34 | 73,18 | 55,10 | 22,30 | 68,25 | 20,47 | 25,02 | 31,53 | 64,30 | 44,65 |
| Терпени | 6,58 | 4,34 | 0,42 | 1,06 | 0,59 | 6,23 | 2,85 | 0,67 | 1,95 | 0,51 |
| Деривати на јаглеворододи | 3,15 | 2,80 | 2,09 | 1,22 | 4,83 | 1,97 | 1,80 | 1,55 | 2,99 | 3,04 |
| Вкупно VOCs | 59,42 | 93,95 | 66,11 | 31,41 | 86,77 | 39,05 | 39,12 | 40,87 | 77,74 | 55,74 |
| | 7.2022 | | | | | 8.2022 | | | | |
| | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
| Ароматични јаглеворододи | 7,08 | 7,11 | 9,83 | 11,58 | 10,59 | 17,03 | 11,18 | 8,75 | 20,17 | 8,16 |
| Алифатични јаглеворододи | 12,23 | 3,29 | 47,86 | 31,85 | 42,68 | 75,97 | 24,44 | 25,03 | 65,43 | 32,39 |
| Терпени | 4,31 | 2,39 | 0,52 | 1,19 | 1,32 | 7,56 | 2,45 | 0,70 | 0,99 | 1,43 |
| Деривати на јаглеворододи | 2,11 | 0,98 | 2,27 | 1,87 | 3,04 | 10,58 | 8,76 | 3,29 | 14,56 | 7,66 |
| Вкупно VOCs | 25,75 | 13,77 | 60,49 | 46,48 | 57,64 | 111,14 | 46,83 | 37,77 | 101,15 | 49,64 |

| | 9.2022 | | | | | 10.2022 | | | | |
|---------------------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------------|--------------------|-------|-------|--------------------|-------------|
| | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
| Ароматични јаглеводороди | 9,64 | 20,34 | 11,81 | 16,14 | 14,75 | 9,56 | 19,72 | 16,65 | 23,41 | 19,91 |
| Алифатични јаглеводороди | 4,09 | 6,60 | 4,28 | 9,45 | 8,73 | 3,40 | 9,29 | 6,16 | 9,46 | 2,87 |
| Терпени | 3,00 | 0,73 | 0,13 | 1,72 | 1,67 | 1,75 | 1,28 | 0,73 | 1,30 | 2,55 |
| Деривати на јаглеводороди | 1,44 | 3,48 | 0,60 | 3,07 | 1,76 | 1,55 | 2,42 | 1,51 | 5,36 | 1,79 |
| Вкупно VOCs | 18,17 | 31,14 | 16,82 | 30,37 | 26,91 | 16,27 | 32,71 | 25,05 | 39,54 | 27,13 |



Слика 23. Графички приказ на вкупните месечни концентрации на различните групи VOCs во воздух на петте локации.

Како што е прикажано во табелите и слика 23, идентификувани се неколку групи на соединенија и тоа алифатични и ароматични јаглеводороди, терпени, како и деривати на јаглеводороди (естери, кетони, хетероциклични соединенија, фталати).

Процентите концентрации на вкупни VOCs варираа во опсег од $13,76 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (во јули кај ОХИС) до $197,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (во октомври кај организираната комунална депонија). Може да се забележи дека секој месец, од јануари до август, на сите 5 локации доминираат алифатичните јаглеводороди, особено *n*-алканите со 11 до 14 C атоми (*n*-ундекан, *n*-додекан, *n*-тридекан, *n*-тетрадекан). Процентата максимална вкупна концентрација на алифатични јаглеводороди изнесуваше околу $158 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (04.2022 кај ОХИС). Овие соединенија во примероците од Скопје веројатно потекнуваат од испарување и нецелосно согорување на горивата (бензин, дизел итн.) [96, 97]. Сепак, овие соединенија имаат речиси незначителен удел во потенцијалот за формирање на озон. Затоа уделот на алканите во формирањето на тропосферски озон е значително помал од нивниот удел во вкупната емисија на VOCs [98].

По нив по застапеност следуваат ароматичните соединенија меѓу кои што најчесто можеа да се најдат бензен, толуен, етилбензен, ксилените и $\text{C}_6\text{-C}_3$ супституираните бензени. Нивните вкупни проценети концентрации во текот на целиот период се во опсег од $6,83$ до $33,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Процентите концентрации на ароматичните јаглеводороди се најниски во периодот од мај до август кај ОХИС, МАНУ и Ново Лисиче, додека кај комуналната депонија и Институт за хемија не се забележува ваков тренд. Овие соединенија се сметаат за потенцијално најштетни поради нивните негативни ефекти врз нервниот, респираторниот систем и развојот на организмите [1]. ВТЕХ се ослободуваат главно при испарување и согорување на горивата. Покрај тоа, имаат широка примена и во индустријата како растворувачи, адитиви или прекурсори на други супстанции: бензен се користи при производство на синтетички материјали и производи за широка потрошувачка, како пластика, најлони, инсектициди и бои; толуен се користи како растворувач за бои, лакови, гуми, масла и смоли; етилбензен се среќава во боите, пластиките и пестицидите, но и како адитив во воздухопловните горива; ксилените се користат како растворувачи во печатарската индустрија и индустријата за гума и кожа [1]. Високи концентрации на ВТЕХ биле најдени во области со интензивна индустриска активност и во големите градови (генерално поради големиот интензитет на сообраќај) [1, 99].

Со примена на информациите од IRIS базата на податоци EPA дефинирала референтни концентрации (RfCs) кои предизвикуваат критични ефекти за различни

загадувачи во животната средина. Максималната дозволена концентрација за изложеност на бензен во воздух за една индивидуа изнесува $0,03 \text{ mg/m}^3$ врз основа на хематолошките ефекти на бензенот кај луѓето [100]. За толуен проценета е максимална концентрација од $5,0 \text{ mg/m}^3$ врз основа на невролошки ефекти кај луѓето и зголемување на црниот дроб [101]. За етилбензен оваа концентрација изнесува $1,0 \text{ mg/m}^3$ врз основа на респираторни ефекти, хепатотоксичност и нефротоксичност [102]. За смеса од ксилени, проценетата максималната дозволена концентрација во воздух изнесува $0,1 \text{ mg/m}^3$ врз основа на респираторни и невролошки ефекти и ниска родилна тежина [103]. Ова се однесува на неканцерогените ефекти. За бензен хроничната изложеност на една индивидуа на референтна вредност од $0,03 \text{ mg/m}^3$ доведува до зголемување на потенцијалниот ризик за појава на леукемија до 1 на 10000, споредено со 1 на милион за популација со двапати помало ниво на изложеност [1]. Проценетите просечни концентрации во примероците од сите пет локации во текот на целиот период на мониторинг се под овие гранични вредности со максимална проценета концентрација од приближно $0,004 \text{ mg/m}^3$ за бензен (10.2022 кај ОХИС), $0,008 \text{ mg/m}^3$ за толуен (10.2022 кај Институт за хемија), $0,003 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ за етилбензен (04.2022 кај ОХИС) и $0,006 \text{ mg/m}^3$ (02.2022 кај ОХИС) за ксилените. Сепак, со оглед на забележаните постојани промени во составот на воздухот, постои потреба за континуиран мониторинг и преземање мерки ако се достигнат вредности блиску до RfCs.

Триметилбензен изомерите (1,3,5-, 1,2,4-, и 1,2,3-ТМБ) се уште една група на компоненти на горивата и растворувачите составени од смеса од јаглеводороди. Постојат докази дека изложеноста на ТМБs предизвикува невротоксични ефекти кај луѓето и животните [104]. Застапеноста на $\text{C}_6\text{-C}_3$ дериватите на бензен заедно со $\text{C}_6\text{-C}_4$ супституираните бензени е од $2,15 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ до $12,84 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ и е релативно ниска во однос на вкупната концентрација на ароматични јаглеводороди.

Монотерпените (α -пинен, β -пинен, лимонен, 3-карен) се соединенија со формула $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ кои се емитуваат од многу растителни видови и се одговорни за нивниот пријатен и специфичен мирис. Освежувачите на воздух и детергентите се други извори на монотерпени [105]. Лимонен и α -пинен се детектирани во речиси сите примероци.

За разлика од другите локации, во воздухот кај депонијата со комунален отпад е пронајдено поголемо количество на терпени. Ова е очекувано бидејќи овие соединенија (особено лимонен кој е воедно и најзастапен) се ослободуваат од свеж отпад и при биодеградација на зелен отпад. Проценетите концентрации на терпени и ароматични соединенија се споредливи со оние измерени кај депонии во други земји во светот [105-107].

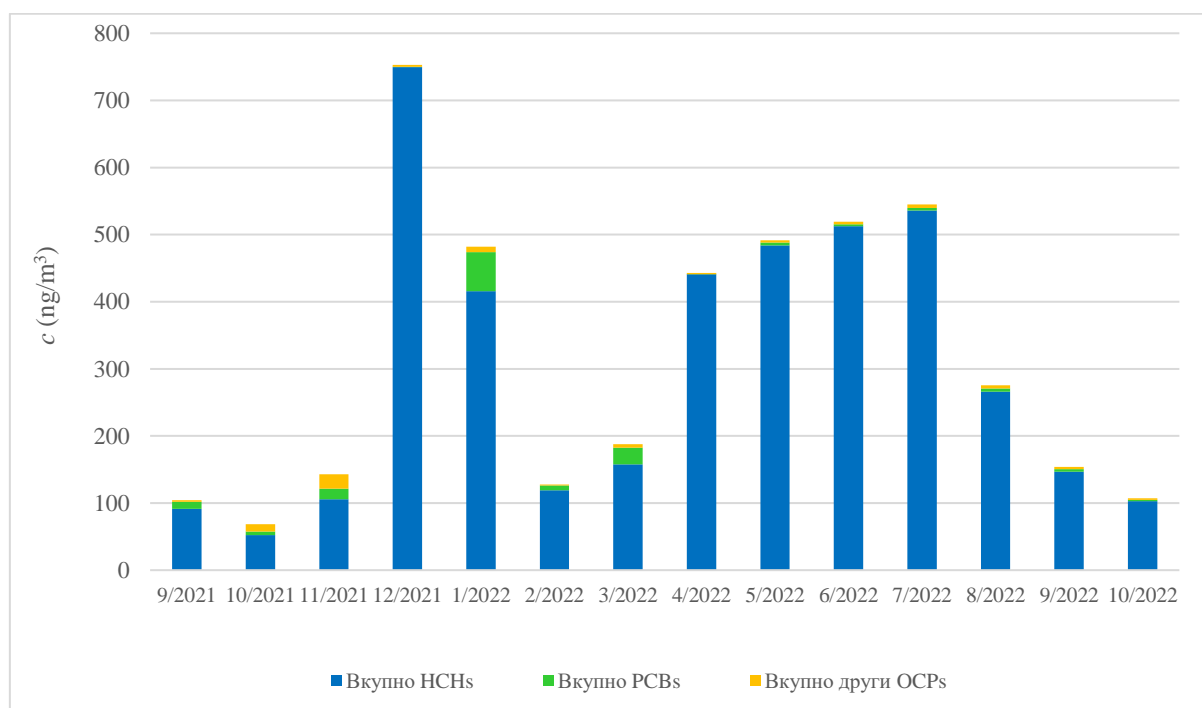
Проценетите концентрации на дериватите на јаглевородороди се во опсег од 0,60 до 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ во текот на целиот период. Од нив најчесто се детектирани *n*-пропил ацетат, *n*-бутил ацетат, тетрахлороетилен и декаметилциклопентасилоксан. Детектираните естери во воздухот веројатно потекнуваат од горење на биомаса [108] или од бои и лакови [109, 110] и имаат ниска токсичност при вдишување и дермален контакт [111]. Тетрахлороетилен е добро познат органски растворувач кој главно се користи при хемиско чистење и во некои производи за чистење [112-114]. Тетрахлороетилен релативно брзо се отстранува од тропосферата (0,3 години) и помалку од 1 % од емитираното количество може да премине во стратосферата. Но ова соединение предизвикува загриженост поради неговата токсичност и поради тоа што при неговото разложување се создаваат продукти како фозген и CCl_4 [112]. Сепак проценетите концентрации на ова соединение се ниски на сите локации.

Испарливите метил силоксани широко се користат во производството на силиконски полимери, како адитиви во производите за лична хигиена и чистење и многу индустриски производи [115, 116]. Загриженоста во врска со нивното однесување во животната средина е фокусирана на нивниот потенцијал за перзистентност и биоакмулација. Октаметилциклотетрасилоксан е класифициран како токсичен за репродуктивниот систем [115]. Во ова истражување се детектирани хексаметилдисилоксан (L2), октаметилциклотетрасилоксан (D4) и декаметилциклопентасилоксан (D5). Од нив најчесто е детектиран октаметилциклопентасилоксан речиси секој месец на сите локации, а хексаметилдисилоксан е детектиран само кај депонијата со комунален отпад. Во претходни истражувања било најдено дека хексаметилдисилоксан, октаметилциклотетрасилоксан и декаметилциклопентасилоксан биле присутни во гасот од депониите со концентрации до 50 mg/m^3 [117]. Во овој случај нивните проценети концентрации се многу пониски од оваа вредност.

4.5.2 Полуиспарливи органски соединенија

Во табела 33 се прикажани детектираните соединенија во воздух со пасивно земање примерок на PUF и нивните проценети концентрации во воздух во околината на поранешната фабрика ОХИС за секој месец од септември 2021 до октомври 2022. Детектирани се вкупно 25 органохлорни пестициди и полихлорирани бифенили. Од нив најзастапени се HCH изомерите чии проценети концентрации (особено на α -HCH) се значително повисоки од оние на останатите OCPs и PCBs. Графички приказ на вкупните концентрации на HCHs, други OCPs и PCBs на месечно ниво е даден на слика 24.

Според Холандскиот циркулар за ремедијација на почва (анг. Dutch Soil Remediation Circular [67]) за максималната прифатлива концентрација на токсикант (анг. MATC-Maximum Acceptable Toxicant Concentration) во воздухот, вредностите за α -НСН, β -НСН и вкупни НСН изнесуваат $0,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, а за γ -НСН изнесува $0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Од резултатите може да се забележи дека проценетите концентрации на овие соединенија се пониски од MATC, освен концентрацијата на α -НСН (а со тоа и на вкупните НСН) во декември 2021, јануари, април, мај, јуни, јули и август 2022 која е повисока од граничната вредност (со максимална просечна концентрација од околу $0,608 \mu\text{g}/\text{m}^3$ во декември 2021). Причина за зголемената концентрација на α -НСН и другите изомери се веројатно активностите поврзани со чистењето на депонијата со НСН изомери во тој период. Покрај тоа поради повисоките температури во летниот период испарувањето на овие соединенија е поголемо, па веројатно затоа се поголеми емисиите и концентрациите на НСН изомерите. Според Холандскиот циркулар за ремедијација на почва, концентрацијата на полихлорирани бифенили (PCBs) треба да биде пониска од $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Проценетите концентрации на PCBs се пониски од оваа вредност сите месеци. Истото важи и за другите органохлорни пестициди, чии концентрации се релативно ниски и под MATC.



Слика 24. Графички приказ на вкупните концентрации (ng/m^3) на НСНs, други OCPs и PCBs на месечно ниво.

Табела 33. Процентни концентрации на OCPs и PCBs во воздух кај ОХИС во периодот од 09.2021 до 10.2022

| Реден број | Соединение | tr/min | 9.2021 | 10.2021 | 11.2021 | 12.2021 | 1.2022 | 2.2022 | 3.2022 | 4.2022 | 5.2022 | 6.2022 | 7.2022 | 8.2022 | 9.2022 | 10.2022 |
|-------------------|-------------------------|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| | | | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ | ng/m ³ |
| 1 | α-НСН | 14,351 | 55,756 | 34,753 | 84,681 | 608,228 | 334,650 | 76,864 | 114,422 | 366,252 | 398,578 | 416,905 | 429,312 | 198,945 | 114,765 | 79,521 |
| 2 | ННВ | 14,662 | 0,495 | 0,439 | 0,508 | 0,360 | 0,440 | 0,327 | 1,228 | 1,574 | 1,687 | 1,893 | 1,956 | 1,126 | 1,324 | 0,732 |
| 3 | β-НСН | 15,233 | 12,947 | 8,987 | 11,359 | 97,776 | 51,402 | 19,565 | 25,747 | 21,641 | 26,965 | 29,054 | 39,562 | 15,890 | 10,956 | 8,634 |
| 4 | γ-НСН | 15,52 | 11,772 | 8,340 | 9,261 | 21,546 | 16,311 | 6,404 | 8,950 | 39,023 | 41,897 | 47,065 | 50,120 | 33,987 | 12,354 | 8,732 |
| 5 | δ-НСН | 16,371 | 10,516 | / | / | 21,548 | 12,978 | 16,126 | 7,364 | 12,376 | 14,645 | 17,543 | 15,097 | 16,154 | 7,267 | 5,279 |
| Вкупно НСНs | | | 91,487 | 52,519 | 105,808 | 749,458 | 415,781 | 119,286 | 157,711 | 440,866 | 483,772 | 512,460 | 536,047 | 266,102 | 146,666 | 102,898 |
| 6 | PCB 28 | 17,698 | 9,594 | 0,583 | 0,613 | / | 0,143 | / | / | / | 0,567 | 0,899 | 1,323 | 1,241 | 1,454 | 0,542 |
| 7 | хептахлор | 18,432 | 0,509 | / | 1,003 | 1,478 | 6,837 | 0,462 | 1,214 | 0,785 | 0,943 | 0,827 | 1,398 | 1,212 | 0,732 | 0,539 |
| 8 | PCB 52 | 19,17 | 0,332 | 0,097 | / | / | / | 1,532 | 4,593 | / | 3,347 | 0,545 | 0,841 | 1,228 | 1,546 | 0,968 |
| 9 | алдрин | 20,001 | / | / | 0,031 | 0,182 | 0,278 | 0,187 | / | / | 0,213 | 0,345 | 0,305 | 0,252 | 0,164 | 0,097 |
| 10 | trans-хептахлор епоксид | 21,851 | / | / | / | / | 0,499 | / | / | / | 0,221 | 0,798 | 1,450 | 1,345 | 0,933 | 0,927 |
| 11 | cis-хептахлор епоксид | 22,061 | / | 9,774 | 19,241 | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / | / |
| 12 | o,p'-DDE | 23,195 | / | / | / | 0,102 | / | / | / | 0,254 | 0,213 | / | / | / | / | / |
| 13 | PCB 101 | 23,32 | 0,161 | 0,077 | 0,096 | / | / | / | 0,728 | / | / | 0,374 | / | / | / | / |
| 14 | α-ендосулфан | 23,644 | 0,162 | 0,081 | / | 0,071 | 0,084 | / | 0,266 | / | / | / | / | / | / | / |
| 15 | p,p'-DDE | 24,677 | 0,048 | 0,000 | 0,034 | 0,067 | 0,060 | / | 0,236 | / | / | / | / | / | / | / |
| 16 | диелдрин | 24,834 | 0,039 | 0,121 | 0,251 | 0,068 | 0,020 | / | 0,230 | 0,027 | 0,036 | 0,052 | 0,061 | 0,045 | 0,051 | 0,023 |
| 17 | o,p'-DDD | 25,057 | 0,213 | 0,540 | 0,609 | 0,264 | / | / | 0,884 | 0,061 | / | / | 0,096 | 0,084 | 0,112 | 0,021 |
| 18 | ендрин | 25,723 | 1,236 | / | / | 0,570 | 0,545 | 0,734 | 2,392 | 0,658 | 1,421 | 1,318 | 1,298 | 1,566 | 1,023 | 0,742 |
| 19 | PCB 118 | 26,036 | / | / | 0,059 | / | / | / | / | / | 0,055 | 0,043 | 0,068 | 0,049 | / | / |
| 20 | p,p'-DDD | 26,324 | 0,032 | / | 0,033 | 0,044 | / | / | / | / | / | 0,043 | 0,021 | 0,049 | / | / |
| 21 | o,p'-DDT | 26,462 | / | 0,086 | 0,142 | / | / | / | / | / | / | 0,213 | 0,316 | 0,242 | 0,146 | / |
| 22 | PCB 153 | 26,818 | 0,153 | 0,052 | 0,027 | 0,114 | 0,138 | / | 3,059 | 0,113 | / | 0,174 | 0,832 | 0,995 | 0,604 | 0,286 |
| 23 | p,p'-DDT | 27,578 | 0,048 | 0,101 | 0,183 | 0,024 | / | / | 0,333 | / | 0,288 | 0,249 | 0,093 | / | / | / |
| 24 | PCB 138 | 27,728 | 0,126 | 4,360 | 0,072 | 0,156 | 0,088 | 0,197 | 0,464 | / | 0,639 | 0,991 | 0,712 | 0,842 | 0,207 | 0,110 |
| 25 | PCB 180 | 29,612 | 0,128 | / | 14,652 | 0,099 | 57,652 | 5,041 | 15,706 | 0,038 | / | / | / | 0,057 | 0,066 | / |
| Вкупно PCBs | | | 10,494 | 5,168 | 15,519 | 0,369 | 58,020 | 6,771 | 24,551 | 0,151 | 4,608 | 3,026 | 3,776 | 4,412 | 3,877 | 1,906 |
| Вкупно други OCPs | | | 2,287 | 10,703 | 21,528 | 2,870 | 8,321 | 1,384 | 5,555 | 1,784 | 3,335 | 3,845 | 5,038 | 4,795 | 3,161 | 2,349 |

5. ЗАКЛУЧОК

VOCs и SVOCs (особено тешко разградливите, т.н. перзистентни органски загадувачи како OCPs и PCBs) се две групи на токсични загадувачи кои се предмет на зголемен интерес кај истражувачите ширум светот, главно поради сè поголемата свесност за негативното влијание на овие соединенија врз човечкото здравје и врз глобалната животна средина.

Во рамките на ова истражување е испитана ефикасноста на различни атсорбенти за задржување на испарливи и полуиспарливи органски соединенија во контролирани лабораториски услови. Потоа е оптимизирана постапката за екстракција и подготовка на примероците од воздух, како и методите за сепарација и детекција на испарливи и полуиспарливи органски соединенија. Тестирани се два различни пристапи за квантификација, со помош на калибрациона права и во однос на соодветен внатрешен стандард и е заклучено дека пристапот на определување според внатрешен стандард е поедноставен и посоодветен. Воведените методи овозможуваат детектирање и континуирано следење на полуиспарливи и испарливи органски соединенија на подрачјето на град Скопје, со можност за утврдување на нивното потекло и варијации.

Извршен е мониторинг на концентрациите на VOCs на пет локации во Скопје во текот на 10 месеци од јануари до октомври 2022 со земање примерок по пасивен пат на атсорбенти од активен јаглен при што се детектирани повеќе од 65 соединенија. Најзастапени во воздухот на сите локации се алифатичните јаглеводороди (генерално алкани), а следни по застапеност се ароматичните јаглеводороди (особено бензен, толуен, етилбензен и ксилени), кои веројатно во најголема мерка потекнуваат од испарување и нецелосно согорување на горивата. На сите локации се детектирани терпени во помали концентрации, а нивното присуство е најголемо во воздухот кај организираната депонија со комунален отпад (особено проценетата концентрација на лимонен). Од дериватите на јаглеводороди во најмногу примероци се детектирани *n*-пропил ацетат, *n*-бутил ацетат, тетрахлороетилен и декаметилциклопентасилоксан со релативно ниски просечни концентрации.

При мониторингот на органохлорни соединенија во воздухот кај депониите со HCH изомери во кругот на ОХИС се детектирани 25 органохлорни соединенија. Од нив во најзастапени се HCH изомерите, чии просечни проценети концентрации во текот на неколку месеци се над граничните вредности, додека останатите органохлорни соединенија се присутни во помали количества. Овие резултати укажуваат на тоа дека и

покрај тоа што депониите треба да имаат минимално влијание врз околината, историското загадување од одлагање на индустрискиот отпад и процесите на испарување од загаденото земјиште сè уште доведуваат до намалување на квалитетот на воздухот и претставуваат ризик за здравјето и животната средина.

Може да се заклучи дека пасивното земање примерок е едноставна техника која дозволува определување на просечните концентрации на аналитите за подолг период (неколку недели до неколку месеци) на повеќе локации истовремено, а е изводливо и на места каде што активното земање примерок не е возможно.

Ова истражување овозможи да се добијат податоци за присутните испарливи и полуиспарливи соединенија во составот на амбиенталниот воздух во Скопје на неколку локации кои претходно не беа достапни. Добиените резултатите се значајни како од научен (воспоставување на едноставни, ефикасни и осетливи методи за мониторинг на VOCs и SVOCs) така и од апликативен (еколошки) аспект. Односно за решавање на проблемот со загадувањето на воздухот неопходни се темелни анализи на неговиот состав со цел да се детектираат колку што е можно повеќе соединенија за кои е познато дека предизвикуваат негативни ефекти врз здравјето и животната средина. По нивната детекција, може да се преземат мерки за намалување на нивното количество или отстранување на нивните извори со што ќе се подобри квалитетот на воздухот во урбаните средини.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] R. Montero-Montoya, R. López-Vargas, O. Arellano-Aguilar, "Volatile Organic Compounds in Air: Sources, Distribution, Exposure and Associated Illnesses in Children," *Annals of Global Health*, vol. 84, no. 2, p. 225–238, 2018.
- [2] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Technical Overview of Volatile Organic Compounds," 2017. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/indoor-air-quality-iaq/technical-overview-volatile-organic-compounds>. [Accessed 13 2021].
- [3] M. A. Ashraf, "Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, no. 5, p. 4223–4227, 2015.
- [4] C. Qu, S. Albanese, A. Lima, D. Hope, P. Pond, A. Fortelli, "The occurrence of OCPs, PCBs, and PAHs in the soil, air, and bulk deposition of the Naples metropolitan area, southern Italy: Implications for sources and environmental processes," *Environment International*, vol. 124, pp. 89-97, 2019.
- [5] K. Pozo, T. Harner, A. Rudolph, G.Oyola, V.H. Estellano, "Survey of persistent organic pollutants (POPs) and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in the atmosphere of rural, urban and industrial areas of Concepción, Chile, using passive air samplers," *Atmospheric Pollution Research*, vol. 3, no. 4, pp. 426-434, 2012.
- [6] T. Stafilov, B. Škrbić, J. Klánová, P. Čupr, I. Holoubek, M. Kočov, "Chemometric assessment of the semivolatile organic contaminants content in the atmosphere of the selected sites in the Republic of Macedonia," *Journal of Chemometrics*, vol. 25, no. 5, pp. 262-274, 2011.
- [7] D.A. Abramowicz, "Aerobic and Anaerobic Biodegradation of PCBs: A Review," *Critical Reviews in Biotechnology*, vol. 10, no. 3, pp. 241-251, 1990.
- [8] J. Klánová, J. Kohoutek, P. Čupr, I. Holoubek, "Are the residents of former Yugoslavia still exposed to elevated PCB levels due to the Balkan wars? Part 2: Passive air sampling network," *Environment International*, vol. 33, no. 6, pp. 727-735, 2007.
- [9] D. K. W. Wang, C. C. Austin, "Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview," *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, vol. 386, no. 4, p. 1089–1098, 2006.
- [10] M. R. Ashmore, J. N. B. Bell, "The Role of Ozone in Global Change," *Annals of Botany*, vol. 67, pp. 39-48, 1991.
- [11] U.S. Environmental Protection Agency, "Air Toxics Risk Assessment Reference Library Volume 3," 04 2006. [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2013-08/documents/volume_3_communityassess.pdf. [Accessed 9 10 2021].
- [12] M. M. Nascimento, G.O. da Rocha, J.B. de Andrade, "Pesticides in the atmospheric environment: An overview on their determination methodologies," *Analytical Methods*, vol. 10, pp. 4484-4504, 2018.
- [13] P. Fernández, G. Carrera, J.O. Grimalt, M. Ventura, L. Camarero, J. Catalan, U. Nickus, H. Thies, R. Psenner, "Factors Governing the Atmospheric Deposition of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons to Remote Areas," *Environmental Science & Technology*, vol. 37, no. 15, p. 3261–3267, 2003.
- [14] World Health Organization, Environmental Health Criteria 140, Polychlorinated biphenyls and terphenyls, Second Edition, Geneva, 1993.
- [15] P. Aragón, J. Atienza, M. D. Climent, "Analysis of Organic Compounds in Air: A Review," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 30, no. 2-3, p. 121–151, 2000.
- [16] Y.H. Kim, K.H. Kim, "A simple methodological validation of the gas/particle fractionation of polycyclic aromatic hydrocarbons in ambient air," *Scientific Reports*, vol. 5, no. 1, p. 11679, 2015.
- [17] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, "Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices," *Journal of Chromatography A*, vol. 1153, no. 1-2, p. 130–144, 2007.
- [18] H. Lan, K. Hartonen, M.L. Riekkola, "Miniaturised air sampling techniques for analysis of volatile organic compounds in air," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 126, 2020.

- [19] O.C. Ulker, O. Ulker, S. Hiziroglu, "Volatile Organic Compounds (VOCs) Emitted from Coated Furniture Units," *Coatings*, vol. 11, no. 7, 2021.
- [20] V. Yusà, C. Coscollà, W. Mellouki, A. Pastor, M. de la Guardia, "Sampling and analysis of pesticides in ambient air," *Journal of Chromatography A*, vol. 1216, no. 15, p. 2972–2983, 2009.
- [21] S.J. Hayward, T. Gouin, F. Wania, "Comparison of Four Active and Passive Sampling Techniques for Pesticides in Air," *Environmental Science & Technology*, vol. 44, no. 9, p. 3410–3416, 2010.
- [22] S. Król, B. Zabiegała, J. Namieśnik, "Monitoring VOCs in atmospheric air II. Sample collection and preparation," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 29, no. 9, pp. 1101-1112, 2010.
- [23] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Method TO-10A - Determination Of Pesticides And Polychlorinated Biphenyls In Ambient Air Using Low Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed By Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MS)," 1999. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/to-10ar.pdf>. [Accessed 6 5 2021].
- [24] M. Kirchner, G. Jakobi, W. Körner, "Ambient Air Levels of Organochlorine Pesticides at Three High Alpine Monitoring Stations: Trends and Dependencies on Geographical Origin," *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 16, no. 3, p. 738–751, 2016.
- [25] H.A. Alegria, T.F. Bidleman, T.J. Shaw, "Organochlorine Pesticides in Ambient Air of Belize, Central America," *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 10, p. 1953–1958, 2000.
- [26] U.S. Environmental Protection Agency, "Compendium Method TO-13A Determination of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in Ambient Air Using Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC/MS)," 1999. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-11/documents/to-13arr.pdf>. [Accessed 3 6 2021].
- [27] U.S. Environmental Protection Agency (EPA), "Method TO-4A - Determination of Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Ambient Air Using High Volume Polyurethane Foam (PUF) Sampling Followed by Gas Chromatographic/Multi-Detector Detection (GC/MS)," 1999. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-02/documents/to-4ar2r.pdf>. [Accessed 2 4 2021].
- [28] R. Raina, P. Hall, "Field Evaluation of Solid Sorbents for Ambient Air Sampling of Pesticides," *Air, Soil and Water Research*, vol. 3, no. 1, p. 57–66, 2010.
- [29] F. Wania, C. Shunthirasingham, "Passive air sampling for semi-volatile organic chemicals," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 22, no. 10, pp. 1925-2002, 2020.
- [30] L.M.L. Nollet, *Chromatographic Analysis of the Environment Third Edition*, Boca Raton: CRC Press, 2006.
- [31] P. Bohlin, O. Audy, L. Škrdlíková, R. Prokes, S. Vojta, J. Klánová, "Outdoor passive air monitoring of semi volatile organic compounds (SVOCs): a critical evaluation of performance and limitations of polyurethane foam (PUF) disks," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 16, no. 3, pp. 433-444, 2014.
- [32] K. Pozo, T. Harner, M. Shoeib, R. Urrutia, R. Barra, O. Parra, S. Focardi, "Passive-Sampler Derived Air Concentrations of Persistent Organic Pollutants on a North–South Transect in Chile," *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 24, p. 6529–6537, 2004.
- [33] F.M. Jaward, N.J. Farrar, T. Harner, A.J. Sweetman, K.C. Jones, "Passive Air Sampling of PCBs, PBDEs, and Organochlorine Pesticides Across Europe," *Environmental Science & Technology*, vol. 38, no. 1, p. 34–41, 2004.
- [34] M. Shoeib, T. Harner, "Characterization and comparison of three passive air samplers for persistent organic pollutants," *Environmental Science & Technology*, vol. 36, no. 19, pp. 4142-4151, 2002.
- [35] N.J. Herkert, S.N. Spak, J.K. Schuster, T. Harner, A. Martinez, K.C. Hornbuckle, "Calibration and Evaluation of PUF-PAS Sampling Rates across the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) Network," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 20, no. 1, pp. 210-219, 2018.

- [36] C. Bogd al, E. Abad, M. Abalos, B. van Bavel, J. Hagberg, M. Scheringer, H. Fiedler, "Worldwide distribution of persistent organic pollutants in air, including results of air monitoring by passive air sampling in five continents," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 46, pp. 150-161, 2013.
- [37] J. Kalina, K.B. White, M. Scheringer, P. Příbylová, P. Kukučka, O. Audya, J. Klánová, "Comparability of long-term temporal trends of POPs from co-located active and passive air monitoring networks in Europe," *Environmental Science: Processes & Impacts*, vol. 21, no. 7, pp. 1132-1142, 2019.
- [38] M. Lévy, J. Al-Alam, C. Ridacker, S. Massemin, "Use of XAD®-2 passive air samplers for monitoring environmental trends of PAHs, PCBs and pesticides in three different sites in Strasbourg and its vicinity (east of France)," *Atmospheric Environment*, vol. 195, pp. 12-23, 2018.
- [39] P. Barthel, S. Thuens, C. Shunthirasingham, "Application of XAD-resin based passive air samplers to assess local (roadside) and regional patterns of persistent organic pollutants," *Environmental Pollution*, vol. 166, pp. 218-225, 2012.
- [40] A. J. Peters, D. A. Lane, L. A. Gundel, G. L. Northcott, K. C. Jones, "A comparison of high volume and diffusion denuder samplers for measuring semivolatile organic compounds in the atmosphere," *Environmental Science & Technology*, vol. 34, no. 23, p. 5001–5006, 2000.
- [41] V. Paolini, E. Guerriero, A. Bacaloni, M. Rotatori, "Simultaneous Sampling of Vapor and Particle-Phase Carcinogenic Polycyclic Aromatic Hydrocarbons on Functionalized Glass Fiber Filters," *Aerosol and Air Quality Research*, vol. 16, p. 175–183, 2016.
- [42] M. Ryno, L. Rantanen, E. Papaioannou, A. G. Konstandopoulos, "Comparison of pressurized fluid extraction, Soxhlet extraction and sonication for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban air and diesel exhaust particulate matter," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 8, no. 4, p. 488–493, 2006.
- [43] S. Y. Karakaş E.O. Gaga, "Validation of one-step cleanup and separation method of polychlorinated biphenyls, organochlorine pesticides, and polycyclic aromatic hydrocarbons from atmospheric gas- and particle-phase samples," *Talanta*, vol. 115, pp. 150-158, 2013.
- [44] S. Ozcan, M.E. Aydin, A. Tor, "Chromatographic Separation and Analytic Procedure for Priority Organic Pollutants in Urban Air," *Clean*, vol. 36, no. 12, p. 969–977, 2008.
- [45] E. Beristain-Montiel, R. Villalobos-Pietrini, G.E. Arias-Loaiza, S.L. Gómez-Arroyo, O. Amador-Muñoz, "An innovative ultrasound assisted extraction micro-scale cell combined with gas chromatography/mass spectrometry in negative chemical ionization to determine persistent organic pollutants in air particulate matter," *Journal of Chromatography A*, vol. 1477, pp. 100-107, 2016.
- [46] A. López, V. Yusà, A. Muñoz, T. Vera, , E. Borràs, "Risk assessment of airborne pesticides in a Mediterranean region of Spain," *Science of the Total Environment*, vol. 574, pp. 724-734, 2017.
- [47] M. A. Dias, J. M. dos Santos, W. A. Pignat, "Quantification and risk assessment of pesticides in southern Brazilian air samples using low-volume sampling and rapid ultrasound-assisted extraction," *Environmental Science Processes & Impacts*, vol. 23, no. 3, pp. 467-479, 2021.
- [48] V Yusà, G. Quintas, O. Pardo, A. Pastor, M. de la Guardia, "Determination of PAHs in airborne particles by accelerated solvent extraction and large-volume injection–gas chromatography–mass spectrometry," *Talanta*, vol. 69, no. 4, pp. 807-815, 2006.
- [49] N. Alexandrou, M. Smith, R. Park, K. Lumb, K. Brice, "The Extraction of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Atmospheric Particulate Matter Samples by Accelerated Solvent Extraction (ASE)," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 81, pp. 257-280, 2001.
- [50] H. Mokbel, E.J. Al Dine, A. Elmoll, C. Liaud, "Simultaneous analysis of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air samples by using accelerated solvent extraction (ASE) and solid-phase micro-extraction (SPME) coupled to gas chromatography dual electron capture detection," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 23, no. 8, pp. 8053-8063, 2016.

- [51] H. Giergielewicz-Możajska, Ł. Dąbrowski, J. Namieśnik, "Accelerated Solvent Extraction (ASE) in the Analysis of Environmental Solid Samples — Some Aspects of Theory and Practice," *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, vol. 31, no. 3, p. 149–165, 2001.
- [52] J. M. Danlami, A. Arsad, M.A.A. Zaini, "A comparative study of various oil extraction techniques from plants," *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 30, no. 6, p. 605–626, 2014.
- [53] P. Bruno, M. Caputi, M. Caselli, G. de Gennaro, M. de Rienzo, "Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements," *Atmospheric Environment*, vol. 39, no. 7, p. 1347–1355, 2005.
- [54] E.R. Kennedy, T.J. Fischbach, R. Song, P.M. Eller, "NIOSH Manual of Analytical Methods (NMAM), 5th Edition," 11 12 2017. [Online]. Available: https://www.cdc.gov/niosh/nmam/pdfs/nmam_5thed_ebook.pdf. [Accessed 02 06 2021].
- [55] L.D. White, D.G. Taylor, P.A. Mauer, R.E. Kupel, "A Convenient Optimized Method for the Analysis of Selected Solvent Vapors in the Industrial Atmosphere," *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 31, no. 2, pp. 225-232, 1970.
- [56] P.E. Joos, A.F.L. Godoi, R. De Jong, J. de Zeeuw, R. Van Grieken, "Trace analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene isomers in environmental samples by low-pressure gas chromatography-ion trap mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 985, no. 1-2, pp. 191-196, 2003.
- [57] N. Ramírez, A. Cuadras, E. Rovira, F. Borrull, R.M. Marcé, "Comparative study of solvent extraction and thermal desorption methods for determining a wide range of volatile organic compounds in ambient air," *Talanta*, vol. 82, no. 2, pp. 719-727, 2010.
- [58] J.E. Colman Lerner, E.Y. Sanchez, J.E. Sambeth, A.A. Porta, "Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina," *Atmospheric Environment*, vol. 55, p. 440–447, 2012.
- [59] J. Posner, "Desorption of organic analytes from activated charcoal II: Dealing with the problems," *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 42, no. 9, pp. 647-652, 1981.
- [60] R.G. Melcher, R.R. Langner, R.O. Kagel, "Criteria for the evaluation of methods for the collection of organic pollutants in air using solid sorbents," *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 39, no. 5, pp. 349-361, 1978.
- [61] I. Johansen, J.F. Wendelboe, "Dimethylformamide and carbon disulphide desorption efficiencies for organic vapours on gas-sampling charcoal tube analyses with a gas chromatographic backflush technique," *Journal of Chromatography A*, vol. 217, no. 6, pp. 317-326, 1981.
- [62] D. Lopes, "DMSO/CS₂ Mixture: A Solvent System for Desorption of Polar and Nonpolar Paint Solvents From Activated Charcoal," *American Industrial Hygiene Association Journal*, vol. 58, no. 8, pp. 603-607, 1997.
- [63] S. Rubio and D.P. Bendito, "Recent Advances in Environmental Analysis," *Analytical Chemistry*, vol. 81, no. 12, p. 4601–4622, 2009.
- [64] H.C. Menezes, L.C.A. Amorim, Z.L. Cardeal, "Sampling and Analytical Methods for Determining VOC in Air by Biomonitoring Human Exposure," *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, vol. 43, pp. 1-39, 2013.
- [65] J. Dewulf, H. Van Langenhove, G. Wittmann, "Analysis of volatile organic compounds using gas chromatography," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 21, no. 9-10, pp. 637-646, 2002.
- [66] Istituti Clinici Scientifici Maugeri, "Radiello Manual," 2019. [Online]. Available: <https://www.restek.com/globalassets/pim-media/instruction-sheets/radiello-manual.pdf>. [Accessed 08 2021].
- [67] "Esdat Environmental Database Management Software," 1 10 2008. [Online]. Available: <https://support.esdat.net/Environmental%20Standards/dutch/engelse%20versie%20circulaire%20bodemsanering%202009.pdf>. [Accessed 04 02 2022].
- [68] R. E. Pauls, R. W. McCoy, "Comparison of the precision of internal and external standard calibration in an interlaboratory liquid chromatographic study," *Journal of High Resolution Chromatography*, vol. 9, no. 10, pp. 600-601, 1986.
- [69] L. Cuadros-Rodríguez, M. G. Bagur-González, M. Sánchez-Viñas, A. González-Casado, A.M. Gómez-Sáez, "Principles of analytical calibration/quantification for the separation sciences," *Journal of Chromatography A*, vol. 1158, pp. 33-46, 2007.

- [70] R. Causon, "Validation of chromatographic methods in biomedical analysis: Viewpoint and discussion," *Journal of Chromatography B*, vol. 689, pp. 175-180, 1997.
- [71] International Conference on Harmonisation of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human (ICH), "ICH: Q 2 (R1): Validation of analytical procedures: Text and methodology," [Online]. Available: <https://database.ich.org/sites/default/files/Q2%28R1%29%20Guideline.pdf>. [Accessed 05 2022].
- [72] Ministry of environment and physical planning (MOEPP) – Republic of North Macedonia, "Air Quality Portal," 05 2020. [Online]. Available: https://air.moepp.gov.mk/?page_id=290. [Accessed 05 06 2021].
- [73] Д. Харви, Модерна аналитичка хемија, Скопје: Просветно дело, 2009.
- [74] K. Demeestere, J. Dewulf, K. De Roo, P. De Wispelaere, H. Van Langenhove, "Quality control in quantification of volatile organic compounds analysed by thermal desorption–gas chromatography–mass spectrometry," *Journal of Chromatography A*, vol. 1186, p. 348–357, 2008.
- [75] U.S. Environmental Protection Agency, "Method TO-15A: Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Air Collected in Specially Prepared Canisters and Analyzed by Gas Chromatography–Mass Spectrometry (GC-MS)," September 2019. [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2019-12/documents/to-15a_vocs.pdf. [Accessed 01 2022].
- [76] U.S. Environmental Protection Agency, "EPA Method 524.2: Measurement of Purgeable Organic Compounds in Water by Capillary Column Gas Chromatography/Mass Spectrometry," 1995. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-06/documents/epa-524.2.pdf>. [Accessed 02 07 2022].
- [77] U.S. Environmental Protection Agency, "Protocol for EPA Approval of Alternate Test Procedures for Organic and Inorganic Analytes in Wastewater and Drinking Water," 03 1999. [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-09/documents/protocol-approval-of-atps_1999.pdf. [Accessed 03 07 2022].
- [78] J.M.Jurado, A.Alcázar, R.Muñiz-Valencia, S.G.Ceballos-Magaña, F.Raposo, "Some practical considerations for linearity assessment of calibration curves as function of concentration levels according to the fitness-for-purpose approach," *Talanta*, vol. 172, pp. 221-229, 2017.
- [79] F. Raposo, "Evaluation of analytical calibration based on least squares linear regression for instrumental techniques: a tutorial review," *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, vol. 77, pp. 167-185, 2016.
- [80] U.S. Environmental Protection Agency, "Method 8000C-Determinative Chromatographic Separations, Revision 5," 03 2018. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-12/documents/8000d.pdf>. [Accessed 03 09 2022].
- [81] M. Hippelein, "Background concentrations of individual and total volatile organic compounds in residential indoor air of Schleswig-Holstein, Germany," *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 6, no. 9, pp. 745-752, 2004.
- [82] M. Schüler, N. Helwig, A. Schütze, T. Sauerwald, "Detecting Trace-Level Concentrations of Volatile Organic Compounds with Metal Oxide Gas Sensors," *IEEE Sensors*, pp. 1-4, 2013.
- [83] T. Salthammer, "TVOC - Revisited," *Environment International*, vol. 167, 2022.
- [84] C. Yrieix, A. Dulaurent, C. Laffargue, F. Maupetit, T.Pacary, "Characterization of VOC and formaldehyde emissions from a wood based panel: Results from an inter-laboratory comparison," *Chemosphere*, vol. 79, no. 4, pp. 414-419, 2010.
- [85] A. D. McNaught and A. Wilkinson, IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1997.
- [86] U.S. Environmental Protection Agency, "Definition and Procedure for the Determination of the Method Detection Limit, Revision 2," 12 2016. [Online]. Available: https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-12/documents/mdl-procedure_rev2_12-13-2016.pdf. [Accessed 03 05 2022].
- [87] B.I. Brookes, P.J. Young, "The development of sampling and gas chromatography-mass spectrometry analytical procedures to identify and determine the minor organic components of landfill gas," *Talanta*, vol. 30, no. 9, pp. 665-676, 1983.

- [88] H. J. Streck, J.B. Weber, P.J. Shea, E. Mrozek, M.R. Overcash, "Reduction of polychlorinated biphenyl toxicity and uptake of carbon-14 activity by plants through the use of activated carbon," *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 29, no. 2, pp. 288-293, 1981.
- [89] M.R. Ras, F. Borrull, R.M. Marce, "Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples," *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 28, no. 3, pp. 347-361, 2009.
- [90] Murayama, H., N. Moriyama, H. Mitobe, H. Mukai, Y. Takase, K. Shimizu, Y. Kitayama, "Evaluation of activated carbon fiber filter for sampling of organochlorine pesticides in environmental water samples," *Chemosphere*, vol. 52, no. 5, p. 825–833, 2003.
- [91] I.P. Brás, L. Santos, A. Alves, "Organochlorine Pesticides Removal by Pinus Bark Sorption," *Environmental Science & Technology*, vol. 33, no. 4, pp. 631-634, 1999.
- [92] K.M. McDonough, J.L. Fahey, G.V. Lowry, "Adsorption of polychlorinated biphenyls to activated carbon: Equilibrium isotherms and a preliminary assessment of the effect of dissolved organic matter and biofilm loadings," *Water Research*, vol. 42, no. 3, pp. 575-584, 2008.
- [93] A. Mercier, C. Michel, C. Joulian, S. Touze, L. Amalric, "Decrease of the level of extractable polychlorinated biphenyls in soil microcosms: Influence of granular activated carbon and inoculation by natural microbial consortia," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 105, pp. 127-136, 2015.
- [94] J.R. Zimmerman, D. Werner, U. Ghosh, R.N. Millward, T.S. Bridges, R.G. Luthy, "Effects of dose and particle size on activated carbon treatment to sequester polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in marine sediments," *Environmental Toxicology and Chemistry*, vol. 24, no. 7, pp. 1594-1601, 2005.
- [95] R. Jing, S. Fusi, B.V. Kjellerup, "Remediation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Contaminated Soils and Sediment: State of Knowledge and Perspectives," *Frontiers in Environmental Science*, vol. 6, pp. 1-17, 2018.
- [96] Y. Okada, A. Nakagoshi, M. Tsurukawa, "Environmental risk assessment and concentration trend of atmospheric volatile organic compounds in Hyogo Prefecture, Japan," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 19, pp. 201-213, 2012.
- [97] P. Wolkoff, "Volatile Organic Compounds Sources, Measurements, Emissions, and the Impact on Indoor Air Quality," *Indoor Air-International Society of Indoor Air Quality and Climate*, vol. 3, 1995.
- [98] C. Gaimoz, S. Sauvage, V. Gros, F. Herrmann, J. Williams, N. Locoge, "Volatile organic compounds sources in Paris in spring 2007," *Environmental Chemistry*, vol. 8, no. 1, pp. 91-103, 2011.
- [99] S. Batterman, F.C. Su, S. Li, B. Mukherjee, C. Jia, "Personal Exposure to Mixtures of Volatile Organic Compounds: Modeling and Further Analysis of the RIOPA Data," *Research Reports, Health Effects Institute*, vol. 181, p. 3–63, 2014.
- [100] O. o. R. a. D. W. D. U. S. E. P. A. National Center for Environmental Assessment, "Integrated Risk Information System on Benzene," 2012. [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/benzene.pdf>. [Accessed 10 05 2021].
- [101] "National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, D.C. (2012, 07). United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System on Toluene," [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/toluene.pdf>. [Accessed 10 5 2021].
- [102] "National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, D.C. (2000, 01). United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System on Ethylbenzene," [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/ethylbenzene.pdf>. [Accessed 10 05 2021].
- [103] "National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, D.C. (2000, 01). United States Environmental Protection Agency. Integrated Risk Information System on Xylenes," [Online]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/xylenes.pdf>. [Accessed 2021 5 10].
- [104] U.S. Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System, National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, "Toxicological Review of Trimethylbenzenes [CASRNs 25551-13-7, 95-63-6, 526-73-8, and 108-67-8]," 9 2016. [Online]. Available: <https://iris.epa.gov/static/pdfs/1037tr.pdf>. [Accessed 22 5 2021].

- [105] Q. Wang, X. Zuo, M. Xia, H. Xie, F. He, S. Shen, "Field Investigation of Temporal Variation of Volatile Organic Compounds at a Landfill in Hangzhou," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, no. 18, pp. 18162-18180, 2019.
- [106] A. Sadowska-Rociek, M. Kurdziel, E. Szczepaniec-Cięciak, C. Riesenmey, H. Vaillant, M. Batton-Hubert, K. Piejko, "Analysis of odorous compounds at municipal landfill sites," *Waste Management & Research*, vol. 27, no. 10, p. 966-975, 2009.
- [107] E. Davoli, M.L. Gangai, L. Morselli, D. Tonelli, "Characterisation of odorants emissions from landfills by SPME and GC/MS," *Chemosphere*, vol. 51, no. 5, p. 357-368, 2003.
- [108] A. Musialik-Piotrowska, W. Kordylewski, J. Ciołek, K. Mościcki, "Characteristics of air pollutants emitted from biomass combustion in small retort boiler," *Environment Protection Engineering*, vol. 36, no. 2, pp. 123-131, 2010.
- [109] M. Gao, W. Teng, Z. Du, L. Nie, "Source profiles and emission factors of VOCs from solvent-based architectural coatings and their contributions to ozone and secondary organic aerosol formation in China," *Chemosphere*, vol. 275, p. 129815, 2021.
- [110] A.K. Mathur, C.B. Majumder, "Biofiltration and kinetic aspects of a biotrickling filter for the removal of paint solvent mixture laden air stream," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 152, no. 3, pp. 1027-1036, 2008.
- [111] World Health Organization, "Concise International Chemical Assessment Document 64: Butyl acetates," Geneva, 2005.
- [112] H. B. Singh, A. N. Thakur, Y. E. Chen, "Tetrachloroethylene as an indicator of low CI atom concentrations in the troposphere," *Geophysical Research Letters*, том 23, бр. 12, pp. 1529-1532, 1996.
- [113] C.P. Weisel, "Investigation of Indoor Air Sources of VOC Contamination," New Jersey Department of Environmental Protection, 2006.
- [114] L. Wallace, "Major Sources of Exposure to Benzene and Other Volatile Organic Chemicals," *Risk Analysis*, vol. 10, no. 1, pp. 59-64, 1990.
- [115] I.S. Krogseth, X. Zhang, D. Lei, F. Wania, K. Breivik, "Calibration and Application of a Passive Air Sampler (XAD-PAS) for Volatile Methyl Siloxanes," *Environmental Science & Technology*, vol. 47, no. 9, pp. 4463-4470, 2013.
- [116] F. Okan, M. Odabasi, B. Yaman, Y. Dumanoglu, "Development of a New Passive Sampling Method for the Measurement of Atmospheric Linear and Cyclic Volatile Methyl Siloxanes," *Environmental Science & Technology*, vol. 55, no. 8, p. 4522-4531, 2021.
- [117] L. Ghorbelab, R. Tatin, A. Couvert, "Relevance of an organic solvent for absorption of siloxanes," *Environmental Technology*, vol. 35, no. 3, pp. 372-382, 2013.

Прилог 1.

Табела 1. VOCs во воздух на петте локации во 01.2022

| Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | |
|--------------------------|--------|--------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|
| | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | 3,199 | бензен | 1,461 | 3,823 | 2,747 | 2,227 | 2,732 |
| | 2 | 5,772 | толуен | 1,279 | 3,437 | 2,651 | 1,892 | 2,268 |
| | 3 | 9,292 | етилбензен | 0,658 | 1,884 | 0,859 | 0,755 | 0,678 |
| | 4 | 9,591 | <i>p</i> - <i>m</i> -ксилен | 1,127 | 4,692 | 1,529 | 1,591 | 1,594 |
| | 5 | 10,484 | стирен | / | 0,052 | / | / | / |
| | 6 | 10,479 | <i>o</i> -ксилен | 0,229 | 0,792 | 0,512 | 0,380 | 0,583 |
| | 7 | 11,699 | изопропилбензен | / | 0,065 | 0,108 | 0,087 | 0,108 |
| | 8 | 12,763 | пропилбензен | 0,153 | 0,312 | / | 0,222 | 0,348 |
| | 9 | 13,068 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,428 | 0,083 | / | 0,716 | / |
| | 10 | 13,116 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,205 | 0,851 | / | 0,276 | 1,502 |
| | 11 | 13,196 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | / | 0,302 | / | / | 0,837 |
| | 12 | 13,308 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,154 | 0,196 | 0,629 | 0,255 | 0,842 |
| | 13 | 13,549 | C ₆ -C ₃ | / | / | / | 0,207 | / |
| | 14 | 13,704 | C ₆ -C ₃ (1-етил-4-метилбензен) | 0,502 | 0,033 | / | 0,695 | / |
| | 15 | 14,186 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | / | 0,920 | 1,640 | 0,476 | / |
| | 16 | 14,261 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | / | / | / | / | 2,467 |
| | 17 | 15,181 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | / | / | 0,468 | / |
| | 18 | 15,277 | <i>p</i> -цимен | 4,180 | 0,946 | 0,561 | 0,220 | 0,820 |
| | 19 | 15,683 | индан | / | 0,507 | / | / | 0,542 |
| | 20 | 16,218 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,346 | / | 0,346 | / |
| | 21 | 16,277 | C ₆ -C ₄ (метил пропил бензен) | / | 0,913 | 0,310 | 0,913 | 0,928 |
| | 22 | 16,389 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,474 | / | 0,366 | 0,479 |
| | 23 | 16,534 | C ₆ -C ₄ (етил диметил бензен) | / | 0,547 | 0,728 | 0,547 | 0,484 |
| | 24 | 17,181 | C ₆ -C ₄ | 0,502 | / | 2,348 | 0,135 | / |
| | 25 | 17,438 | C ₆ -C ₄ | 0,658 | / | 0,542 | 0,283 | / |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 26 | 3,847 | <i>n</i> -хептан | 0,212 | 0,315 | 0,283 | 0,239 | 0,225 |
| | 27 | 4,382 | метилциклохексан | 0,111 | 0,262 | 2,842 | 0,131 | 0,120 |
| | 28 | 5,612 | C ₈ H ₁₈ (диметилхексан) | / | 0,022 | / | / | 0,038 |
| | 29 | 6,088 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,199 | / | / | / |
| | 30 | 6,2 | диметилциклохексан | / | 0,077 | / | / | / |
| | 31 | 6,997 | <i>n</i> -октан | 0,142 | 0,041 | 0,127 | 0,116 | 0,077 |
| | 32 | 7,179 | диметилциклохексан | / | 0,093 | / | / | / |
| | 33 | 8,254 | етилциклохексан | / | 0,075 | / | / | / |
| | 34 | 8,949 | триметилциклохексан | / | 0,054 | / | / | / |
| | 35 | 10,832 | <i>n</i> -нонан | 0,205 | 0,486 | 0,217 | 0,169 | 0,144 |
| | 36 | 14,475 | <i>n</i> -декан | 0,369 | 0,307 | 0,331 | 0,260 | 0,499 |
| | 37 | 15,576 | бутилциклохексан | / | 0,095 | / | / | / |
| | 38 | 18,096 | <i>n</i> -ундекан | 0,520 | 3,675 | 0,457 | 0,460 | 2,935 |
| | 39 | 18,513 | <i>trans</i> -9-метилдекалин | / | 0,022 | 2,835 | 0,266 | 0,797 |

Табела 1. VOCs во воздух на петте локации во 01.2022 (продолжение)

| | | | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | |
|-----------------------------|--------|---------------------------------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| Реден број | RT/min | Име | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 40 | 19,267 | <i>trans</i> -2-метилдекалин | / | 0,238 | 0,330 | 0,311 | 0,771 |
| | 41 | 21,792 | <i>n</i> -додекан | 1,437 | 17,801 | 0,355 | 1,231 | 21,066 |
| | 42 | 24,108 | <i>n</i> -тридекан | 3,374 | 18,860 | 16,721 | 2,502 | 29,501 |
| | 43 | 25,359 | C ₁₄ H ₃₀ (метилтридекан) | 8,383 | / | 15,879 | 5,532 | 5,593 |
| | 44 | 25,862 | <i>n</i> -тетрадекан | 32,092 | 9,521 | 4,905 | 20,169 | 17,767 |
| | 45 | 28,21 | C ₁₆ H ₃₄ (3-метилпентадекан) | 38,685 | 26,542 | 24,641 | 17,387 | 2,956 |
| | 46 | 28,579 | <i>n</i> -хексадекан | / | 7,802 | 14,926 | / | 2,298 |
| | 47 | 30,547 | C ₁₈ H ₃₈ | 17,759 | 14,838 | / | 5,887 | / |
| 48 | 32,612 | C ₂₀ H ₄₂ | / | / | 5,091 | 4,058 | / | |
| ТЕРПЕНИ | 49 | 12,089 | α -пинен | 2,410 | 0,713 | 0,199 | 0,312 | 0,329 |
| | 50 | 13,544 | β -пинен | 1,540 | 0,415 | / | / | 0,236 |
| | 51 | 14,86 | 3-карен | 0,920 | / | / | / | 0,204 |
| | 52 | 15,411 | лимонен | 29,860 | 0,674 | 0,150 | 0,402 | 0,236 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 53 | 3,499 | 1-метокси-2-пропанол | / | 0,224 | 0,422 | / | 0,177 |
| | 54 | 4,103 | 2,3-диметилфуран | / | 0,061 | / | 0,034 | 0,031 |
| | 55 | 4,307 | <i>n</i> -пропил ацетат | 0,182 | 0,005 | 0,034 | 0,121 | 0,133 |
| | 56 | 5,077 | метил изобутил кетон | / | 0,061 | / | / | / |
| | 57 | 5,098 | диметилдисулфид | 0,074 | / | / | / | / |
| | 58 | 7,345 | тетрахлороетилен | 0,302 | 0,246 | 0,247 | 0,095 | 0,169 |
| | 59 | 7,74 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,280 | 0,895 | 0,459 | 0,477 | 0,269 |
| | 60 | 8,377 | фуралдехид | / | 0,246 | 0,353 | 0,423 | 0,407 |
| | 61 | 10,008 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | 0,045 | 0,079 | 0,113 | / |
| | 62 | 20,577 | декаметилциклопентасилоксан | / | 1,181 | 0,467 | 0,596 | 0,879 |
| | 63 | 30,547 | диетил фталат | / | / | / | 0,399 | / |

Табела 2. VOCs во воздух на петте локации во 02.2022

| Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | |
|--------------------------|--------------------------|--------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------|
| | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | 3,199 | бензен | 2,270 | 4,154 | 2,844 | 3,457 | 2,927 |
| | 2 | 5,772 | толуен | 1,202 | 4,692 | 2,797 | 1,725 | 2,727 |
| | 3 | 9,292 | етилбензен | 0,683 | 2,215 | 0,773 | 0,608 | 0,810 |
| | 4 | 9,591 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 0,947 | 5,023 | 1,542 | 1,464 | 2,038 |
| | 5 | 10,484 | стирен | / | 0,087 | / | / | / |
| | 6 | 10,479 | <i>o</i> -ксилен | 0,283 | 1,123 | 0,503 | 0,375 | 0,540 |
| | 7 | 11,699 | изопропилбензен | 0,109 | 0,221 | 0,177 | 0,090 | 0,118 |
| | 8 | 12,763 | пропилбензен | 0,254 | 0,684 | 0,316 | 0,283 | 0,372 |
| | 9 | 13,116 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 1,117 | 2,841 | 0,134 | 1,265 | |
| | 10 | 13,196 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,553 | 1,521 | 0,914 | 0,660 | 1,549 |
| | 11 | 13,308 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,537 | 1,266 | 0,521 | 0,591 | 0,816 |
| | 12 | 13,549 | C ₆ -C ₃ | / | / | / | / | 0,930 |
| | 13 | 13,704 | C ₆ -C ₃ (етил метилбензен) | 1,730 | 1,121 | 0,686 | / | / |
| | 15 | 14,261 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | / | 3,007 | 1,768 | / | / |
| | 16 | 15,181 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | / | / | / | 2,720 |
| | 17 | 15,277 | <i>p</i> -цимен | 4,868 | 1,277 | 0,534 | 0,452 | |
| | 18 | 15,683 | индан | / | 0,838 | / | / | 1,008 |
| | 19 | 16,218 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,334 | / | 1,770 | 0,583 |
| | 20 | 16,277 | C ₆ -C ₄ (метил пропил бензен) | 1,730 | 1,243 | 0,221 | 0,619 | 0,183 |
| | 21 | 16,389 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | 0,683 | 0,697 | / | 0,623 | 0,960 |
| | 22 | 16,534 | C ₆ -C ₄ (етил диметил бензен) | / | 0,878 | 0,686 | 0,429 | 0,491 |
| | 23 | 17,181 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,505 | 0,236 | 0,472 |
| | 24 | 17,438 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,260 | 0,365 | / |
| | АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 25 | 3,847 | <i>n</i> -хептан | 0,236 | 0,646 | 0,309 | 0,440 |
| 26 | | 4,382 | метилциклохексан | 0,120 | 0,439 | 0,137 | 0,102 | 0,238 |
| 27 | | 5,237 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,089 | / | / | / |
| 28 | | 5,382 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,101 | / | / | / |
| 29 | | 5,612 | C ₈ H ₁₈ (диметилхексан) | / | 0,056 | / | / | 0,126 |
| 30 | | 6,088 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,233 | / | / | / |
| 31 | | 6,2 | диметилциклохексан | / | 0,101 | / | / | 0,050 |
| 32 | | 6,997 | <i>n</i> -октан | 0,167 | 0,372 | 0,186 | 0,108 | / |
| 33 | | 7,179 | диметилциклохексан | / | 0,110 | / | / | 0,109 |
| 34 | | 8,254 | етилциклохексан | / | 0,093 | / | / | 0,022 |
| 35 | | 8,949 | триметилциклохексан | / | 0,069 | / | / | / |
| 36 | | 10,832 | <i>n</i> -нонан | 0,188 | 0,816 | 0,316 | 0,146 | / |
| 37 | | 11,945 | пропилциклохексан | / | 0,087 | / | / | / |
| 38 | | 14,475 | <i>n</i> -декан | 0,507 | 2,109 | 0,566 | 0,404 | 0,109 |
| 39 | | 15,576 | бутилциклохексан | / | 0,240 | / | / | 0,454 |

Табела 2. VOCs во воздух на петте локации во 02.2022 (продолжение)

| Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | |
|---------------------------|--------|---------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| | | | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 40 | 18,096 | <i>n</i> -ундекан | 2,675 | 4,006 | 3,602 | 2,135 | |
| | 41 | 18,513 | <i>trans</i> -9-метилдекалин | 0,457 | 0,352 | 0,462 | 0,305 | 2,824 |
| | 42 | 19,267 | <i>trans</i> -2-метилдекалин | 0,498 | 0,569 | 0,232 | 0,362 | 0,608 |
| | 43 | 21,792 | <i>n</i> -додекан | 17,390 | 20,421 | 16,267 | 16,155 | 0,851 |
| | 44 | 24,108 | <i>n</i> -тридекан | 25,520 | 24,789 | 22,672 | 21,886 | 23,658 |
| | 45 | 25,359 | C ₁₄ H ₃₀ (метилтридекан) | 8,174 | 11,451 | 13,481 | 8,666 | 28,661 |
| | 46 | 25,862 | <i>n</i> -тетрадекан | 38,829 | 30,319 | 27,268 | 32,458 | 5,278 |
| | 47 | 28,21 | C ₁₆ H ₃₄ (3-метилпентадекан) | 31,449 | 13,101 | 13,700 | 14,435 | 20,305 |
| | 48 | 28,579 | <i>n</i> -хексадекан | / | 9,512 | 5,904 | / | 2,686 |
| | 49 | 30,547 | C ₁₈ H ₃₈ | 20,188 | / | / | 11,416 | 2,184 |
| 50 | 32,612 | C ₂₀ H ₄₂ | / | / | / | 7,109 | / | |
| ТЕРПЕНИ | 51 | 12,089 | α-пинен | 1,712 | 0,928 | 0,238 | 0,291 | / |
| | 52 | 13,544 | β-пинен | 0,297 | 1,014 | / | 0,448 | 0,375 |
| | 53 | 14,86 | 3-карен | 0,186 | 1,206 | / | 0,296 | 0,374 |
| | 54 | 15,411 | лимонен | 12,862 | 0,875 | 0,108 | 0,329 | / |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 55 | 3,499 | 1-метокси-2-пропанол | 0,502 | 0,266 | 0,363 | / | 0,337 |
| | 56 | 4,103 | 2,3-диметилфуран | / | 0,109 | | 0,053 | 0,225 |
| | 57 | 4,307 | <i>n</i> -пропил ацетат | 0,123 | 0,059 | 0,038 | 0,177 | 0,051 |
| | 58 | 5,077 | метил изобутил кетон | / | 0,094 | / | / | 0,109 |
| | 59 | 5,098 | диметилдисулфид | 0,029 | / | / | / | / |
| | 60 | 7,345 | тетрахлороетилен | 0,276 | 0,788 | 0,238 | 0,127 | / |
| | 61 | 7,74 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,360 | 2,374 | 0,226 | 0,456 | 0,133 |
| | 62 | 8,377 | фуралдехид | 0,129 | 0,905 | 0,316 | 0,339 | 0,258 |
| | 63 | 10,008 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | 0,376 | 0,137 | 0,082 | 0,566 |
| | 64 | 14,688 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,938 | / | / | / | / |
| | 65 | 20,577 | декаметилциклопентасилоксан | 1,892 | 1,512 | 0,767 | 0,709 | / |
| | 66 | 26,712 | диметил фталат | 0,098 | / | / | / | / |
| | 67 | 30,547 | диетил фталат | 1,881 | / | / | 1,762 | 0,691 |

Табела 3. VOCs во воздух на петте локации во 03.2022

| | | | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|--------------------------|--------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Реден број | RT/min | Име | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | бензен | 2,301 | 3,266 | 2,983 | 3,170 | 3,856 |
| | 2 | толуен | 0,969 | 2,857 | 2,586 | 1,469 | 2,307 |
| | 3 | етилбензен | 0,427 | 1,740 | 0,726 | 0,512 | 0,705 |
| | 4 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 0,707 | 3,340 | 1,599 | 1,202 | 1,817 |
| | 5 | стирен | / | 0,086 | / | / | / |
| | 6 | <i>o</i> -ксилен | 0,167 | 0,760 | 0,470 | 0,295 | 0,438 |
| | 7 | изопропилбензен | 0,086 | 0,074 | 0,091 | 0,085 | 0,104 |
| | 8 | пропилбензен | 0,247 | 0,478 | 0,282 | 0,247 | 0,326 |
| | 9 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 1,058 | 2,067 | 1,383 | 1,115 | 1,657 |
| | 10 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,559 | 1,100 | 0,658 | 0,590 | 0,836 |
| | 11 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,548 | 1,008 | 0,597 | 0,526 | 0,759 |
| | 12 | C ₆ -C ₃ (етил метилбензен) | 1,615 | 0,691 | 0,401 | 0,386 | 0,567 |
| | 13 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | / | 2,523 | 1,455 | 1,497 | 2,112 |
| | 14 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | / | 0,183 | 0,529 | / |
| | 15 | <i>p</i> -цимен | 3,806 | 1,034 | 0,394 | 0,551 | 0,653 |
| | 16 | индан | / | 0,615 | / | / | 0,502 |
| | 17 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,235 | / | 0,378 | 0,158 |
| | 18 | C ₆ -C ₄ (метил пропил бензен) | 1,615 | 1,106 | 0,352 | | 0,779 |
| | 19 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | 0,427 | 0,624 | / | 0,190 | 0,389 |
| | 20 | C ₆ -C ₄ (етил диметил бензен) | / | 0,767 | 0,604 | 0,276 | 0,489 |
| | 21 | C ₆ -C ₄ | / | 0,096 | 0,426 | / | / |
| | 22 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,154 | / | / |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 23 | <i>n</i> -хептан | 0,148 | 0,394 | 15,655 | 0,431 | 0,250 |
| | 24 | метилциклохексан | 0,087 | 0,208 | 2,569 | 0,098 | 0,150 |
| | 25 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,043 | / | / | / |
| | 26 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,045 | / | 0,020 | / |
| | 27 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,113 | / | / | 0,077 |
| | 28 | диметилциклохексан | / | 0,051 | / | / | / |
| | 29 | <i>n</i> -октан | 0,103 | 0,206 | 0,298 | 0,100 | 0,135 |
| | 30 | диметилциклохексан | / | 0,047 | / | / | / |
| | 31 | етилциклохексан | / | 0,059 | / | / | 0,030 |
| | 32 | триметилциклохексан | / | 0,018 | / | / | / |
| | 33 | <i>n</i> -нонан | 0,159 | 0,601 | 0,162 | 0,134 | 0,129 |
| | 34 | пропилциклохексан | / | 0,119 | / | / | / |
| | 35 | <i>n</i> -декан | 0,495 | 0,658 | 0,201 | 0,371 | 0,491 |
| | 36 | бутилциклохексан | / | 0,199 | / | / | 0,096 |
| | 37 | <i>n</i> -ундекан | 2,761 | 4,039 | 0,433 | 1,931 | 2,544 |
| | 38 | <i>trans</i> -9-метилдекалин | 0,565 | 0,514 | 2,153 | 0,315 | 0,525 |

Табела 3. VOCs во воздух на петте локации во 03.2022 (продолжение)

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|-----------------------------|------------|--------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 39 | 19,267 | <i>trans</i> -2-метилдекалин | 0,542 | 0,521 | 0,396 | 0,350 | 0,544 |
| | 40 | 21,792 | <i>n</i> -додекан | 20,896 | 20,686 | 0,403 | 14,659 | 18,122 |
| | 41 | 24,108 | <i>n</i> -тридекан | 29,420 | 27,391 | 14,917 | 19,531 | 27,012 |
| | 42 | 25,359 | C ₁₄ H ₃₀ (метилтридекан) | 9,638 | 12,482 | 20,432 | 7,848 | 4,763 |
| | 43 | 25,862 | <i>n</i> -тетрадекан | 32,136 | 39,681 | 12,010 | 29,577 | 30,616 |
| | 44 | 28,21 | C ₁₆ H ₃₄ (3-метилпентадекан) | 9,799 | 16,927 | 31,988 | 12,840 | 10,822 |
| | 45 | 28,579 | <i>n</i> -хексадекан | / | 7,145 | 18,946 | 11,674 | 7,564 |
| | 46 | 30,547 | C ₁₈ H ₃₈ | 6,245 | / | / | 9,054 | / |
| | 47 | 32,612 | C ₂₀ H ₄₂ | / | / | 5,491 | / | / |
| ТЕРПЕНИ | 48 | 12,089 | α-пинен | 1,074 | 0,545 | 0,227 | 0,2491323 | 0,584 |
| | 49 | 13,544 | β-пинен | 0,290 | 0,580 | / | / | 0,377 |
| | 50 | 14,86 | 3-карен | 0,169 | 0,958 | / | 0,269 | 0,752 |
| | 51 | 15,411 | лимонен | 8,536 | 0,454 | 0,287 | 0,279 | 0,439 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 52 | 3,499 | 1-метокси-2-пропанол | 0,076 | 0,220 | 0,520 | / | 0,443 |
| | 53 | 4,103 | 2,3-диметилфуран | / | / | / | 0,456 | 0,040 |
| | 54 | 4,307 | <i>n</i> -пропил ацетат | / | / | 0,051 | 0,120 | 0,092 |
| | 55 | 5,077 | метил изобутил кетон | / | 0,025 | / | / | / |
| | 56 | 5,098 | диметилдисулфид | 0,031 | / | / | / | / |
| | 57 | 7,345 | тетрахлороетилен | 0,176 | 0,374 | 0,196 | 0,120 | 0,154 |
| | 58 | 7,74 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,127 | 0,828 | 0,325 | 0,399 | 0,312 |
| | 59 | 8,377 | фуралдеhid | 0,090 | 0,352 | 0,295 | 0,259 | 0,237 |
| | 60 | 10,008 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | / | 0,084 | 0,074 | / |
| | 61 | 14,688 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,735 | / | / | / | / |
| | 62 | 20,577 | декаметилциклопентасилоксан | / | 0,823 | 0,973 | 0,666 | 1,028 |
| | 63 | 30,547 | диетил фталат | 0,506 | / | / | / | / |

Табела 4. VOCs во воздух на петте локации во 04.2022

| | | | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|--------------------------|--------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Реден број | RT/min | Име | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | бензен | 1,321 | 3,527 | 2,392 | 1,280 | 3,856 |
| | 2 | толуен | 0,892 | 2,912 | 2,151 | 0,012 | 2,307 |
| | 3 | етилбензен | 0,442 | 2,825 | 0,701 | 0,413 | 0,705 |
| | 4 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 0,644 | / | 1,832 | 1,072 | 1,817 |
| | 5 | <i>o</i> -ксилен | 0,160 | 0,635 | 0,430 | 0,250 | 0,438 |
| | 6 | изопропилбензен | 0,087 | 0,217 | 0,038 | 0,100 | 0,104 |
| | 7 | пропилбензен | 0,244 | 0,443 | 0,349 | 0,252 | 0,326 |
| | 8 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 1,412 | 2,003 | 1,768 | 1,129 | 1,657 |
| | 9 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,318 | 1,070 | 0,747 | 0,774 | 0,836 |
| | 10 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,610 | 0,947 | 0,819 | 0,606 | 0,759 |
| | 11 | C ₆ -C ₃ (етил метилбензен) | / | 0,660 | 0,580 | 0,409 | 0,567 |
| | 12 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 1,755 | 2,623 | 2,293 | 1,726 | 2,112 |
| | 13 | <i>p</i> -цимен | 4,406 | 0,970 | 0,599 | 0,634 | 0,653 |
| | 14 | индан | / | 0,710 | / | / | 0,502 |
| | 15 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,246 | / | 0,397 | 0,158 |
| | 16 | C ₆ -C ₄ (метил пропил бензен) | 1,755 | 0,758 | 0,414 | 0,135 | 0,779 |
| | 17 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | 0,442 | 0,512 | / | 0,485 | 0,389 |
| | 18 | C ₆ -C ₄ (етил диметил бензен) | / | 0,711 | 0,859 | / | 0,489 |
| | 19 | C ₆ -C ₄ | / | 0,192 | 0,571 | / | / |
| | 20 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,380 | / | / |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 21 | <i>n</i> -хептан | 0,170 | 0,291 | 0,258 | 0,201 | 0,250 |
| | 22 | метициклохексан | 0,043 | 0,148 | / | 0,063 | 0,150 |
| | 23 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,211 | / | / | 0,077 |
| | 24 | диметилциклохексан | / | 0,305 | / | / | / |
| | 25 | <i>n</i> -октан | 0,135 | 0,305 | 0,210 | 0,062 | 0,135 |
| | 26 | диметилциклохексан | / | 0,180 | / | / | / |
| | 27 | етициклохексан | / | 0,119 | / | / | / |
| | 28 | <i>n</i> -нонан | 0,145 | 0,379 | 0,281 | 0,211 | 0,159 |
| | 29 | <i>n</i> -декан | 0,503 | 0,346 | 0,493 | 0,379 | 0,491 |
| | 30 | бутилциклохексан | / | 0,184 | / | / | 0,096 |
| | 31 | <i>n</i> -ундекан | 2,763 | 3,804 | 2,844 | 1,958 | 2,544 |
| | 32 | <i>trans</i> -9-метилдекалин | 0,593 | 0,675 | 0,593 | 0,415 | 0,525 |
| | 33 | <i>trans</i> -2-метилдекалин | 0,590 | 0,683 | 0,572 | 0,417 | 0,544 |
| | 34 | <i>n</i> -додекан | 20,199 | 24,407 | 22,134 | 15,672 | 18,122 |
| | 35 | <i>n</i> -тридекан | 30,951 | 33,258 | 32,620 | 20,768 | 27,012 |
| | 36 | C ₁₄ H ₃₀ (метилтридекан) | 12,259 | 11,038 | 12,608 | 3,854 | 4,763 |
| | 37 | <i>n</i> -тетрадекан | 46,673 | 49,082 | 44,509 | 17,901 | 30,616 |
| | 38 | C ₁₆ H ₃₄ (3-метилпентадекан) | 22,350 | 19,601 | 16,574 | 5,325 | 10,822 |
| | 39 | <i>n</i> -хексадекан | 1,588 | 13,121 | 10,891 | / | 7,564 |

Табела 4. VOCs во воздух на петте локации во 04.2022 (продолжение)

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|------------|--------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| | 40 | 30,547 | C ₁₈ H ₃₈ | 14,443 | / | / | / | / |
| ТЕРПЕНИ | 41 | 12,089 | α-пинен | 1,191 | 3,202 | 0,262 | 0,1881103 | 0,584 |
| | 42 | 13,544 | β-пинен | 0,258 | 0,790 | / | 0,239 | 0,377 |
| | 43 | 14,86 | 3-карен | 0,178 | 1,134 | / | | 0,752 |
| | 44 | 15,411 | лимонен | 6,372 | 0,457 | / | 0,076 | 0,439 |
| | 45 | 3,499 | 1-метокси-2-пропанол | 0,321 | 0,235 | / | 0,065 | 0,443 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 46 | 4,103 | 2,3-диметилфуран | / | / | / | / | 0,040 |
| | 47 | 4,307 | <i>n</i> -пропил ацетат | 0,083 | / | 0,017 | 0,030 | 0,092 |
| | 48 | 5,098 | диметилдисулфид | 0,047 | / | / | / | / |
| | 49 | 7,345 | тетрахлороетилен | 0,201 | 0,505 | 0,361 | 0,086 | 0,154 |
| | 50 | 7,74 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,108 | 0,843 | 0,314 | 0,297 | 0,312 |
| | 51 | 8,377 | фуралдехид | / | 1,060 | 0,172 | 0,056 | 0,237 |
| | 52 | 10,008 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | / | / | 0,305 | / |
| | 53 | 14,688 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,758 | / | / | / | / |
| | 54 | 20,577 | декаметилциклопентасилоксан | / | 0,907 | / | 0,402 | 1,028 |

Табела 5. VOCs во воздух на петте локации во 05.2022

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|--------------------------|------------|--------|--|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | 3,237 | бензен | 1,056 | 1,105 | 1,101 | 1,188 | 2,321 |
| | 2 | 5,847 | толуен | 0,694 | 3,090 | 2,043 | 1,681 | 2,762 |
| | 3 | 9,377 | етилбензен | 0,187 | 1,005 | 0,618 | 0,520 | 0,860 |
| | 4 | 9,677 | <i>p</i> + <i>m</i> ксилен | 0,617 | 1,232 | 0,747 | 0,230 | 2,158 |
| | 5 | 10,409 | стирен | / | 0,037 | / | / | / |
| | 6 | 10,559 | <i>o</i> -ксилен | 0,171 | 0,239 | 0,378 | 0,320 | 0,544 |
| | 7 | 11,779 | изопропилбензен | 0,031 | 0,125 | | 0,069 | 0,100 |
| | 8 | 12,833 | пропилбензен | 0,136 | 0,366 | 0,232 | 0,209 | 0,279 |
| | 9 | 13,148 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,208 | 1,152 | 0,806 | 0,634 | 0,951 |
| | 10 | 13,191 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,102 | 0,588 | 0,349 | 0,283 | 0,419 |
| | 11 | 13,389 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,083 | | 0,298 | 0,242 | 0,342 |
| | 12 | 13,779 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,067 | 0,323 | 0,217 | 0,180 | 0,257 |
| | 13 | 14,266 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,295 | 1,229 | 0,793 | 0,180 | 0,946 |
| | 14 | 15,261 | C ₆ -C ₃ | / | / | / | 0,148 | 0,201 |
| | 15 | 15,362 | <i>p</i> -цимен | 4,047 | 0,624 | 0,161 | 0,186 | 0,252 |
| | 16 | 15,683 | индан | | 0,303 | / | / | / |
| | 17 | 16,288 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,104 | 0,191 | 0,320 | 0,051 |
| | 18 | 16,395 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,467 | 0,185 | 0,120 | 0,221 |
| | 19 | 17,283 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,106 | 0,082 | 0,086 |
| | 20 | 17,529 | C ₆ -C ₄ | / | 0,380 | 0,211 | 0,170 | 0,120 |
| | 21 | 19,053 | C ₆ -C ₄ (тетраметилбензен) | / | / | 0,072 | 0,067 | 0,238 |
| | 22 | 30,141 | диизопропилнафтален | 0,658 | 1,268 | / | / | / |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 23 | 3,895 | хептан | 0,189 | 0,395 | 0,345 | 0,160 | 0,356 |
| | 24 | 4,446 | метилциклохексан | 0,061 | 0,232 | 0,131 | 0,084 | 0,178 |
| | 25 | 5,392 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,057 | / | / | 0,091 |
| | 26 | 6,083 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,121 | 0,090 | / | / |
| | 27 | 7,077 | <i>n</i> -октан | 0,103 | 0,214 | 0,139 | 0,089 | 0,167 |
| | 28 | 8,179 | етилциклохексан | / | 0,042 | / | / | / |
| | 29 | 10,918 | <i>n</i> -нонан | 0,176 | 0,502 | 0,178 | 0,158 | 0,231 |
| | 30 | 12,18 | C ₁₀ H ₂₂ (диметилоктан) | / | 0,182 | / | / | / |
| | 31 | 14,56 | <i>n</i> -декан | 0,274 | 1,024 | 0,283 | 0,254 | 0,389 |
| | 32 | 18,203 | <i>n</i> -ундекан | 0,691 | 1,692 | 0,661 | 0,513 | 1,061 |
| | 33 | 21,861 | <i>n</i> -додекан | 1,810 | 3,375 | 1,830 | 0,943 | 2,047 |
| | 34 | 24,113 | <i>n</i> -тридекан | 1,674 | 3,324 | 2,192 | 0,952 | 2,211 |
| | 35 | 25,835 | <i>n</i> -тетрадекан | 35,726 | 45,083 | 45,938 | 10,904 | 42,000 |
| | 36 | 28,12 | C ₁₆ H ₃₄ | / | / | 1,654 | / | 0,935 |
| | 37 | 28,574 | <i>n</i> -хексадекан | 0,631 | 16,933 | 1,654 | 2,260 | 18,583 |
| | 38 | 30,553 | C ₁₈ H ₃₈ | / | / | / | 5,985 | / |

Табела 5. VOCs во воздух на петте локации во 05.2022 (продолжение)

| | | | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|----------------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Реден број | RT/min | Име | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| ТЕРПЕНИ | 39 | α-пинен | 1,177 | 2,822 | / | 0,412 | / |
| | 40 | β-пинен | 0,230 | 0,155 | / | / | / |
| | 41 | 3-карен | 0,066 | / | / | / | / |
| | 42 | лимонен | 4,620 | 0,745 | / | 0,267 | / |
| | 43 | еукалиптол | 0,489 | 0,615 | 0,419 | 0,381 | 0,592 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 44 | хексаметилдисилоксан | 0,124 | / | / | / | / |
| | 45 | <i>n</i> -пропил ацетат | 0,096 | / | / | / | / |
| | 46 | хлорометил етаноат | / | / | 0,069 | 0,111 | / |
| | 47 | метил изобутил кетон | / | 0,028 | | | / |
| | 48 | диметилдисулфид | 0,025 | / | / | / | / |
| | 49 | 1-етокси-2-пропанол | 0,104 | / | / | / | / |
| | 50 | тетрахлороетилен | 0,173 | 0,433 | 0,308 | 0,208 | / |
| | 51 | бутил ацетат | 0,091 | 0,802 | 0,242 | 0,277 | / |
| | 52 | хлоробензен | | 0,037 | | | / |
| | 53 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | 0,213 | 0,088 | 0,103 | / |
| | 54 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,500 | / | 0,166 | 0,150 | 0,138 |
| | 55 | декаметилциклопентасилоксан | 0,794 | 0,558 | 0,547 | 0,368 | 1,669 |
| | 56 | диетил фталат | / | / | / | / | 2,324 |
| 57 | дибутил фталат | 1,241 | 0,730 | 0,666 | / | 0,694 | |

Табела 6. VOCs во воздух на петте локации во 06.2022

| Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | |
|--------------------------|--------|--------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | 3,237 | бензен | 0,592 | 1,076 | 0,865 | 1,037 | 1,051 |
| | 2 | 5,842 | толуен | 0,834 | 2,170 | 1,844 | 1,832 | 1,619 |
| | 3 | 9,367 | етилбензен | 0,460 | 0,651 | 0,491 | 0,531 | 0,494 |
| | 4 | 9,671 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 0,659 | 0,796 | 0,605 | 0,639 | 0,591 |
| | 5 | 10,324 | стирен | 0,203 | 0,033 | / | / | / |
| | 6 | 10,554 | <i>o</i> -ксилен | 0,072 | 0,434 | 0,187 | 0,374 | 0,299 |
| | 7 | 11,773 | изопропилбензен | 0,171 | 0,085 | / | 0,115 | 0,092 |
| | 8 | 12,838 | пропилбензен | 0,226 | 0,255 | 0,186 | 0,272 | 0,194 |
| | 9 | 13,137 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,171 | 0,703 | 0,591 | 0,787 | 0,490 |
| | 10 | 13,186 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,113 | 0,412 | 0,365 | 0,452 | 0,326 |
| | 11 | 13,779 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,124 | 0,216 | 0,214 | 0,296 | 0,188 |
| | 12 | 13,865 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | / | 0,054 | 0,181 | 0,920 | 0,163 |
| | 13 | 14,255 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,354 | 0,795 | 0,658 | 0,189 | 0,596 |
| | 14 | 15,352 | <i>p</i> -цимен | 4,965 | 0,363 | 0,143 | 0,285 | 0,127 |
| | 15 | 15,689 | индан | / | 0,506 | / | / | / |
| | 16 | 16,208 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,062 | / | / | / |
| | 17 | 16,266 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,238 | 0,143 | 0,257 | / |
| | 18 | 16,523 | C ₆ -C ₄ (<i>m</i> -цимен) | / | 0,209 | 0,178 | 0,206 | 0,158 |
| | 19 | 17,192 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,104 | / | / |
| | 20 | 17,256 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,103 | 0,114 | 0,145 |
| | 21 | 17,529 | C ₆ -C ₄ (тетраметилбензен) | / | 0,130 | 0,157 | 0,190 | / |
| | 22 | 19,016 | C ₆ -C ₄ (тетраметилбензен) | / | / | 0,100 | / | / |
| | 23 | 30,136 | диизопропилнафтаген | 1,429 | 0,263 | / | / | 1,018 |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 24 | 3,413 | 3-метилхексан | / | 0,292 | / | / | 0,210 |
| | 25 | 3,627 | C ₈ H ₁₈ (разгранет) | / | 0,076 | / | / | / |
| | 26 | 3,889 | <i>n</i> -хептан | 0,341 | 0,236 | 0,371 | 0,230 | 0,242 |
| | 27 | 4,435 | метилциклохексан | 0,066 | 0,155 | 0,104 | 0,102 | 0,082 |
| | 28 | 5,227 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,064 | / | / | / |
| | 29 | 5,371 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,080 | / | / | / |
| | 30 | 6,077 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,076 | 0,074 | / | 0,056 |
| | 31 | 7,067 | <i>n</i> -октан | 0,146 | 0,158 | 0,111 | 0,115 | 0,116 |
| | 32 | 8,233 | етилциклохексан | / | 0,041 | / | / | / |
| | 33 | 10,907 | <i>n</i> -нонан | 0,233 | 0,272 | 0,171 | 0,219 | 0,190 |
| | 34 | 12,164 | C ₁₀ H ₂₂ (диметилоктан) | / | 0,118 | / | / | / |
| | 35 | 14,549 | <i>n</i> -декан | 0,347 | 0,564 | 0,301 | 0,409 | 0,327 |
| | 36 | 18,192 | <i>n</i> -ундекан | 0,843 | 0,891 | 0,542 | 0,874 | 0,592 |
| | 37 | 21,85 | <i>n</i> -додекан | 2,343 | 2,555 | 0,496 | 2,454 | 2,112 |
| | 38 | 24,102 | <i>n</i> -тридекан | 1,935 | 1,508 | 3,581 | 2,363 | 1,584 |
| | 39 | 25,83 | <i>n</i> -тетрадекан | 12,723 | 7,252 | 2,061 | 32,756 | 22,066 |
| | 40 | 28,205 | C ₁₆ H ₃₄ | / | / | 0,862 | 1,139 | / |
| | 41 | 28,574 | <i>n</i> -хексадекан | 1,496 | 10,687 | 22,854 | 23,638 | 17,070 |

Табела 6. VOCs во воздух на петте локации во 06.2022 (продолжение)

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|------------|--------|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) |
| ТЕРПЕНИ | 42 | 12,078 | α-пинен | 1,641 | 2,395 | 0,6 | 0,951 | / |
| | 43 | 13,522 | β-пинен | 0,328 | 0,120 | / | 0,108 | 0,142 |
| | 44 | 15,491 | лимонен | 3,835 | 0,284 | 0,1 | 0,365 | / |
| | 45 | 15,566 | еукалиптол | 0,424 | 0,048 | / | 0,528 | 0,364 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 46 | 3,595 | хексаметилдисилоксан | 0,152 | / | / | / | / |
| | 47 | 4,376 | хлорометил етаноат | / | 0,065 | 0,112 | 0,204 | |
| | 48 | 5,125 | диметилдисулфид | 0,020 | / | / | / | / |
| | 49 | 5,403 | 1-етокси-2-пропанол | 0,069 | / | / | / | / |
| | 50 | 7,339 | тетрахлороетилен | 0,118 | 0,380 | 0,222 | 0,219 | 0,186 |
| | 51 | 7,912 | бутил ацетат | 0,081 | 0,599 | 0,225 | 0,392 | 0,286 |
| | 52 | 8,698 | фурфурал | / | / | / | 0,038 | / |
| | 53 | 8,746 | хлоробензен | / | 0,086 | / | / | / |
| | 54 | 9,821 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | 0,057 | / | / | / |
| | 55 | 14,688 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,532 | / | 0,067 | 0,201 | / |
| | 56 | 20,652 | декаметилциклопентасилоксан | 1,003 | 0,454 | 0,555 | 0,570 | 1,437 |
| | 57 | 31,665 | диетил фталат | / | / | / | 1,364 | 1,126 |
| | 58 | 32,623 | дибутил фталат | / | 0,155 | 0,371 | / | / |

Табела 7. VOCs во воздух на петте локации во 07.2022

| Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче | |
|--------------------------|--------|--------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------|
| | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | 3,194 | бензен | 1,546 | 1,467 | 3,760 | 1,966 | 1,835 |
| | 2 | 5,778 | толуен | 1,278 | 1,724 | 1,634 | 2,203 | 2,676 |
| | 3 | 9,297 | етилбензен | 0,534 | 0,577 | 0,497 | 0,828 | 0,614 |
| | 4 | 9,602 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 0,856 | 0,708 | 0,610 | 2,057 | 0,738 |
| | 5 | 10,426 | стирен | 0,134 | 0,012 | / | / | / |
| | 6 | 10,49 | <i>o</i> -ксилен | 0,248 | 0,312 | 0,297 | 0,487 | 0,327 |
| | 7 | 11,709 | изопропилбензен | 0,095 | 0,046 | / | / | / |
| | 8 | 12,768 | пропилбензен | 0,179 | 0,142 | 0,162 | 0,225 | 0,168 |
| | 9 | 13,079 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,433 | 0,515 | 0,625 | 0,642 | 0,673 |
| | 10 | 13,121 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,207 | 0,261 | 0,290 | 0,372 | 0,260 |
| | 11 | 13,319 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,164 | 0,163 | 0,188 | 0,211 | 0,186 |
| | 12 | 13,715 | C ₆ -C ₃ (1-етил-4-метилбензен) | 0,091 | 0,121 | / | 0,143 | / |
| | 13 | 14,191 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,665 | 0,448 | 0,563 | 0,657 | 0,570 |
| | 14 | 14,48 | C ₆ -C ₃ | 0,109 | / | / | 0,774 | / |
| | 15 | 15,181 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,093 | 0,096 | 0,258 | 0,093 |
| | 16 | 15,288 | <i>p</i> -цимен | 0,131 | 0,198 | 0,122 | 0,201 | 0,242 |
| | 17 | 15,592 | индан | / | 0,158 | / | 0,090 | / |
| | 18 | 16,202 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,072 | 0,071 | 0,151 | 0,072 |
| | 19 | 16,454 | C ₆ -C ₄ (<i>m</i> -цимен) | 0,126 | 0,090 | 0,088 | 0,179 | 0,097 |
| | 20 | 17,192 | C ₆ -C ₄ | / | / | / | 0,042 | / |
| | 21 | 17,443 | C ₆ -C ₄ | / | / | 0,081 | 0,093 | 0,070 |
| | 22 | 30,087 | диизопропилнафтален | 0,287 | / | 0,752 | / | 1,974 |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 23 | 3,585 | 3-метилхексан | 0,223 | 0,147 | 1,072 | 0,349 | 0,884 |
| | 24 | 3,841 | <i>n</i> -хептан | 0,435 | 0,335 | 0,620 | 0,871 | / |
| | 25 | 4,376 | метилциклохексан | 0,118 | 0,138 | 0,135 | 0,140 | 0,134 |
| | 26 | 5,302 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,060 | / | 0,065 | / |
| | 27 | 6,008 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,058 | 0,082 | / | 0,070 |
| | 28 | 6,12 | диметициклохексан | 0,028 | 0,020 | / | / | / |
| | 29 | 6,997 | <i>n</i> -октан | 0,100 | 0,112 | 0,129 | 0,014 | 0,122 |
| | 30 | 8,168 | етилциклохексан | / | 0,033 | / | 0,019 | / |
| | 31 | 10,843 | <i>n</i> -нонан | 0,251 | 0,190 | 0,164 | 0,406 | 0,187 |
| | 32 | 12,1 | C ₁₀ H ₂₂ (диметилотан) | 0,087 | 0,060 | / | / | / |
| | 33 | 14,485 | <i>n</i> -декан | 0,298 | 0,373 | 0,267 | / | 0,361 |
| | 34 | 15,496 | бутилциклохексан | 0,055 | 0,012 | / | / | / |
| | 35 | 18,106 | <i>n</i> -ундекан | 0,560 | 0,416 | 0,477 | 0,974 | 0,464 |
| | 36 | 21,797 | <i>n</i> -додекан | 0,743 | 0,160 | 0,923 | 0,976 | 0,526 |
| | 37 | 24,054 | <i>n</i> -тридекан | 0,857 | / | 0,681 | / | 0,411 |
| | 38 | 25,862 | <i>n</i> -тетрадекан | 3,822 | 1,170 | 13,263 | 8,388 | 14,232 |
| | 39 | 28,531 | <i>n</i> -хексадекан | 4,659 | / | 30,047 | 19,647 | 25,293 |

Табела 7. VOCs во воздух на петте локации во 07.2022 (продолжение)

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|------------|--------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| ТЕРПЕНИ | 40 | 12,014 | α-пинен | 2,549 | 1,915 | 0,203 | 0,821 | 0,818 |
| | 41 | 13,56 | β-пинен | 0,311 | 0,404 | 0,148 | 0,116 | 0,146 |
| | 42 | 15,427 | лимонен | 1,409 | 0,076 | 0,079 | 0,081 | 0,219 |
| | 43 | 15,539 | еукалиптол | 0,046 | / | 0,092 | 0,170 | 0,134 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 44 | 4,269 | хлорометил етаноат | 0,064 | / | 0,090 | 0,250 | 0,086 |
| | 45 | 5,163 | метил изобутил кетон | 0,022 | 0,035 | / | / | / |
| | 46 | 6,28 | изобутил ацетат | 0,013 | / | / | 0,049 | / |
| | 47 | 7,275 | тетрахлороетилен | 0,076 | 0,118 | 0,125 | 0,086 | 0,044 |
| | 48 | 7,794 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,412 | 0,638 | 0,232 | 0,577 | 0,494 |
| | 49 | 8,457 | фуралдехид | 0,063 | / | / | 0,042 | / |
| | 50 | 8,677 | хлоробензен | / | 0,043 | / | / | / |
| | 51 | 10,073 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | / | 0,052 | 0,114 | 0,085 |
| | 52 | 14,624 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,213 | / | 0,166 | 0,280 | 0,151 |
| | 53 | 20,583 | декаметилциклопентасилоксан | 0,824 | 0,145 | 0,421 | 0,469 | 1,226 |
| | 54 | 31,612 | диетил фталат | 0,351 | / | 0,942 | / | 0,788 |
| | 55 | 32,569 | дибутил фталат | 0,075 | / | 0,244 | / | 0,168 |

Табела 8. VOCs во воздух на петте локации во 08.2022

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|--------------------------|------------|--------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | 3,628 | бензен | 0,733 | 0,468 | 0,408 | 0,365 | 0,372 |
| | 2 | 6,211 | толуен | 1,310 | 2,847 | 2,602 | 4,169 | 1,577 |
| | 3 | 9,527 | етилбензен | 0,784 | 1,190 | 0,572 | 3,011 | 0,625 |
| | 4 | 9,821 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 1,016 | 2,838 | 1,372 | 7,274 | 1,445 |
| | 5 | 10,592 | стирен | / | / | / | 0,634 | / |
| | 6 | 10,656 | о-ксилен | 0,348 | 0,584 | 0,369 | 1,877 | 0,410 |
| | 7 | 11,822 | изопропилбензен | 0,103 | 0,069 | 0,054 | 0,108 | 0,094 |
| | 8 | 12,849 | пропилбензен | | 0,260 | 0,210 | 0,194 | 0,276 |
| | 9 | 13,138 | C ₆ -C ₃ | 0,419 | 1,006 | 0,954 | 0,566 | 0,801 |
| | 10 | 13,164 | C ₆ -C ₃ | 0,176 | / | / | 0,226 | 0,326 |
| | 11 | 13,373 | C ₆ -C ₃ (1,3,5-триметилбензен) | 0,167 | 0,202 | 0,217 | 0,193 | 0,240 |
| | 12 | 13,753 | C ₆ -C ₃ | 0,125 | 0,139 | 0,653 | 0,148 | 0,154 |
| | 13 | 14,218 | C ₆ -C ₃ | 0,497 | 0,683 | 0,269 | 0,598 | 0,661 |
| | 14 | 15,202 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | | 0,077 | 0,120 | 0,119 | 0,087 |
| | 15 | 15,293 | <i>p</i> -цимен | 11,251 | 0,246 | 0,086 | 0,205 | 0,422 |
| | 16 | 16,202 | C ₆ -C ₄ | / | 0,214 | 0,209 | 0,151 | 0,259 |
| | 17 | 16,459 | C ₆ -C ₄ | / | 0,212 | 0,106 | 0,205 | 0,251 |
| | 18 | 17,443 | C ₆ -C ₄ | 0,102 | 0,143 | 0,549 | 0,130 | 0,156 |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 19 | 3,815 | 3-метилхексан | / | 0,125 | 0,138 | 0,108 | 0,157 |
| | 20 | 4,301 | <i>n</i> -хептан | 0,150 | 0,204 | 0,188 | 0,238 | 0,221 |
| | 21 | 4,852 | метилциклохексан | 0,116 | 0,175 | 0,098 | 0,068 | 0,105 |
| | 22 | 5,762 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,051 | / | / | / |
| | 23 | 6,537 | 1,3-диметилциклохексан | 0,035 | / | / | / | / |
| | 24 | 7,356 | <i>n</i> -октан | 0,176 | / | / | / | / |
| | 25 | 10,993 | <i>n</i> -нонан | 0,301 | 0,209 | 0,162 | 0,185 | 0,481 |
| | 26 | 14,501 | <i>n</i> -декан | 0,484 | 0,368 | 0,123 | 0,338 | 1,498 |
| | 27 | 18,096 | <i>n</i> -ундекан | 1,157 | 0,712 | 0,457 | 0,642 | 1,390 |
| | 28 | 21,786 | <i>n</i> -додекан | 4,010 | 1,783 | 1,594 | 3,239 | 1,804 |
| | 29 | 24,049 | <i>n</i> -тридекан | 3,661 | 1,452 | 9,386 | 1,787 | 1,488 |
| | 30 | 25,777 | <i>n</i> -тетрадекан | 29,804 | 7,149 | 0,548 | 20,899 | 8,481 |
| | 31 | 28,157 | C ₁₆ H ₃₄ | 2,001 | / | 9,276 | 1,343 | 0,766 |
| | 32 | 28,52 | <i>n</i> -хексадекан | 28,789 | 10,053 | 1,978 | 29,737 | 12,862 |
| | 33 | 30,804 | алкан со $n > 16$ | 5,285 | 2,160 | 1,080 | 6,844 | 3,139 |
| ТЕРПЕНИ | 34 | 12,121 | α -пинен | 2,566 | 1,662 | 0,392 | 0,597 | 0,896 |
| | 35 | 13,619 | β -пинен | 0,518 | 0,449 | 0,045 | 0,095 | 0,113 |
| | 36 | 15,427 | лимонен | 3,841 | 0,198 | 0,124 | 0,186 | 0,232 |
| | 37 | 15,55 | еукалиптол | 0,636 | 0,140 | 0,139 | 0,114 | 0,189 |

Табела 8. VOCs во воздух на петте локации во 08.2022 (продолжение)

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|------------|--------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 38 | 3,114 | трихлорометан (хлороформ) | / | 4,245 | 0,111 | 3,987 | 3,177 |
| | 39 | 3,702 | 1-метокси-2-пропанол | 0,064 | 0,138 | / | / | 0,193 |
| | 40 | 3,964 | хексаметилдисилоксан | 0,308 | / | / | / | / |
| | 41 | 4,104 | пентан-2-он | 0,058 | / | / | / | / |
| | 42 | 4,729 | <i>n</i> -пропил ацетат | 0,462 | / | 0,083 | 0,143 | / |
| | 43 | 5,473 | метил изобутил кетон | / | 0,056 | / | 0,387 | / |
| | 44 | 7,655 | тетрахлоретилен | 0,307 | 0,241 | 0,182 | 0,079 | 0,145 |
| | 45 | 8,013 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,130 | 0,780 | 0,296 | 3,234 | 0,412 |
| | 46 | 8,65 | фуралдехид | / | / | 0,039 | / | / |
| | 47 | 10,169 | 1-метокси-2-пропилацетат | / | / | 0,060 | 0,166 | / |
| | 48 | 14,635 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,762 | / | / | / | / |
| | 49 | 20,572 | декаметилциклопентасилоксан | 2,165 | 0,506 | 2,008 | 0,437 | 1,461 |
| | 50 | 31,623 | диетил фталат | 3,679 | 1,429 | 0,507 | 2,959 | 1,411 |
| | 51 | 32,575 | дибутил фталат M _r =278 | 2,649 | 1,365 | 0,002 | 3,167 | 0,859 |

Табела 9. VOCs во воздух на петте локации во 09.2022

| | | | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|--------------------------|--------|---|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Реден број | RT/min | Име | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | бензен | 2,431 | 2,470 | 2,562 | 3,832 | 3,450 |
| | 2 | толуен | 0,679 | 5,107 | 2,838 | 4,039 | 3,109 |
| | 3 | етилбензен | 0,349 | 1,909 | 0,743 | 1,091 | 0,932 |
| | 4 | <i>p</i> + <i>m</i> -ксилен | 0,239 | 4,889 | 2,096 | 1,482 | 2,578 |
| | 5 | стирен | 0,027 | / | / | 0,064 | / |
| | 6 | <i>o</i> -ксилен | 0,089 | 0,813 | 0,473 | 0,634 | 0,543 |
| | 7 | изопропилбензен | 0,132 | 0,076 | 0,047 | 0,070 | / |
| | 8 | пропилбензен | / | 0,232 | 0,136 | 0,236 | 0,183 |
| | 9 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | / | 1,053 | 0,887 | 1,162 | 0,955 |
| | 10 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,055 | 0,510 | 0,297 | 0,490 | 0,411 |
| | 11 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,051 | 0,364 | 0,210 | 0,371 | 0,293 |
| | 12 | C ₆ -C ₃ | / | / | / | / | 0,079 |
| | 13 | C ₆ -C ₃ (1-етил-4-метилбензен) | 0,047 | 0,250 | 0,156 | 0,273 | 0,219 |
| | 14 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,138 | 0,951 | 0,783 | 1,058 | 0,842 |
| | 15 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | | 0,212 | 0,086 | / | 0,132 |
| | 16 | <i>p</i> -цимен | 5,287 | 0,394 | 0,135 | 0,203 | 0,367 |
| | 17 | индан | / | 0,275 | / | 0,212 | 0,166 |
| | 18 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,215 | 0,107 | 0,204 | 0,134 |
| | 19 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,106 | / | 0,253 | / |
| | 20 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | 0,082 | 0,241 | 0,141 | 0,110 | 0,188 |
| | 21 | C ₆ -C ₄ | / | 0,071 | / | 0,110 | / |
| | 22 | C ₆ -C ₄ | 0,031 | 0,200 | 0,117 | 0,241 | 0,170 |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 23 | 3-метилхексан | / | 0,632 | 0,211 | 1,046 | 0,363 |
| | 24 | C ₈ H ₁₈ (разгранет) | / | 0,147 | 0,131 | / | 0,224 |
| | 25 | <i>n</i> -хептан | 0,199 | 0,583 | 0,585 | 0,709 | 0,643 |
| | 26 | метилциклохексан | 0,053 | 0,220 | 0,111 | 0,197 | 0,174 |
| | 27 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,072 | / | / | 0,086 |
| | 28 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,080 | 0,054 | / | 0,064 |
| | 29 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,096 | 0,077 | 0,083 | 0,115 |
| | 30 | диметилциклохексан | / | 0,032 | / | 0,022 | 0,031 |
| | 31 | <i>n</i> -октан | 0,063 | 0,155 | 0,109 | 0,150 | 0,148 |
| | 32 | етилциклохексан | / | 0,030 | / | 0,023 | 0,029 |
| | 33 | <i>n</i> -нонан | 0,118 | 0,288 | 0,149 | 0,245 | 0,201 |
| | 34 | <i>n</i> -декан | 0,237 | 0,622 | 0,281 | / | 0,412 |
| | 35 | бутилциклохексан | / | 0,031 | / | / | / |
| | 36 | <i>n</i> -ундекан | 0,216 | 0,647 | 0,322 | 0,534 | 0,463 |
| | 37 | <i>n</i> -додекан | / | 0,386 | 0,183 | 0,308 | / |
| | 38 | <i>n</i> -тетрадекан | 1,680 | 1,503 | 1,074 | 3,123 | 2,488 |
| | 39 | <i>n</i> -хексадекан | 1,528 | 1,073 | 0,994 | 3,013 | 3,286 |

Табела 9. VOCs во воздух на петте локации во 09.2022 (продолжение)

| | | | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|--------|-----------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Реден број | RT/min | Име | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) | <i>c</i> (µg/m ³) |
| ТЕРПЕНИ | 40 | α-пинен | 1,036 | 0,105 | / | 1,278 | 1,154 |
| | 41 | β-пинен | 0,154 | 0,307 | / | 0,106 | / |
| | 42 | γ-терпинен | 0,040 | / | / | / | 0,078 |
| | 43 | лимонен | 1,769 | 0,315 | 0,129 | 0,262 | 0,361 |
| | 44 | еукалиптол | / | / | / | 0,071 | 0,074 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 45 | 1-метокси-2-пропанол | / | 0,488 | / | / | 0,032 |
| | 46 | хексаметилдисилоксан | 0,317 | / | / | / | / |
| | 47 | хлорометил ацетат | 0,041 | / | 0,016 | 0,109 | / |
| | 48 | метил изобутил кетон | / | 0,105 | / | 0,022 | 0,030 |
| | 49 | изобутил ацетат | / | / | / | 0,022 | / |
| | 50 | тетрахлороетилен | 0,083 | 0,340 | 0,153 | 0,184 | 0,150 |
| | 51 | <i>n</i> -бутил ацетат | 0,087 | 1,428 | 0,262 | 0,949 | 0,513 |
| | 52 | фуралдехид | / | / | / | 0,032 | / |
| | 53 | хлоробензен | / | 0,118 | / | / | / |
| | 54 | 1-метокси-2-пропил ацетат | / | 0,595 | 0,058 | 0,122 | 0,042 |
| | 55 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,408 | / | 0,108 | 1,016 | 0,126 |
| | 56 | декаметилциклопентасилоксан | 0,508 | 0,402 | / | 0,613 | 0,869 |

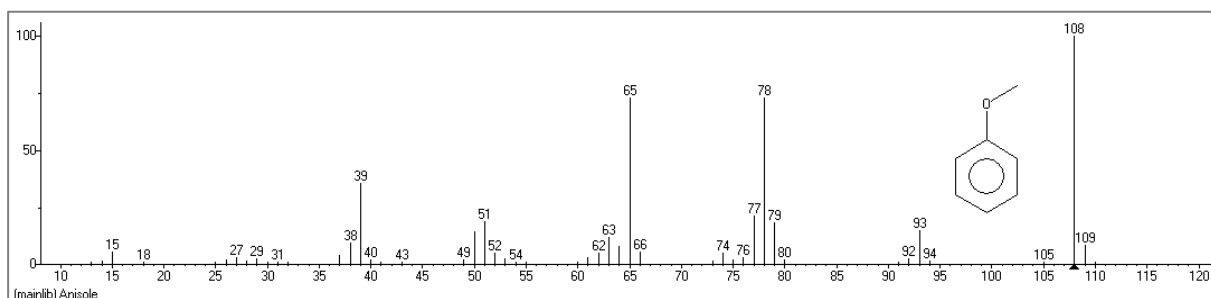
Табела 10. VOCs во воздух на петте локации во 10.2022

| Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|--------------------------|--------|--|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| | | | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) | c ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) |
| АРОМАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 1 | бензен | 3,988 | 4,217 | 3,669 | 4,342 | 4,427 |
| | 2 | толуен | 0,918 | 3,957 | 4,040 | 7,565 | 4,813 |
| | 3 | етилбензен | 0,556 | 1,665 | 1,218 | 1,255 | 1,645 |
| | 4 | <i>p+m</i> -ксилен | 0,243 | 2,239 | 0,771 | 1,685 | 2,200 |
| | 5 | стирен | 0,069 | / | / | 0,166 | / |
| | 6 | <i>o</i> -ксилен | 0,098 | 0,970 | 0,809 | 0,727 | 0,966 |
| | 7 | изопропилбензен | 0,078 | 0,102 | 0,080 | 0,068 | / |
| | 8 | пропилбензен | 0,071 | 0,300 | 0,273 | 0,269 | 0,335 |
| | 9 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,168 | 1,270 | 1,483 | 1,276 | 1,525 |
| | 10 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,057 | 0,637 | 0,547 | 0,499 | 0,758 |
| | 11 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,069 | 0,437 | 0,457 | 0,400 | 0,520 |
| | 12 | C ₆ -C ₃ (етил метил бензен) | 0,033 | 0,319 | 0,375 | 0,317 | 0,408 |
| | 13 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | 0,139 | 1,128 | 1,360 | 1,192 | 1,431 |
| | 14 | C ₆ -C ₃ (триметилбензен) | / | 0,355 | 0,371 | 0,226 | / |
| | 15 | <i>p</i> -цимен | 3,010 | 0,548 | 0,215 | 0,142 | 0,576 |
| | 16 | индан | / | 0,387 | / | 0,125 | / |
| | 17 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,406 | 0,220 | 0,220 | 0,095 |
| | 18 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | / | 0,093 | 0,108 | / | / |
| | 19 | C ₆ -C ₄ (диетил бензен) | 0,064 | 0,311 | 0,241 | 0,287 | 0,095 |
| | 20 | C ₆ -C ₄ | / | 0,107 | 0,090 | 0,060 | / |
| | 21 | C ₆ -C ₄ | / | 0,268 | 0,325 | 0,255 | 0,118 |
| | 22 | диизопропилнафтален | / | / | / | 1,295 | / |
| | 23 | диизопропилнафтален | / | / | / | 0,475 | / |
| | 24 | диизопропилнафтален | / | / | / | 0,545 | / |
| АЛИФАТИЧНИ ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 25 | C ₇ H ₁₆ (метилхексан) | / | 0,766 | 0,366 | 0,427 | 0,128 |
| | 26 | C ₇ H ₁₆ (метилхексан) | / | 0,907 | / | / | / |
| | 27 | <i>n</i> -хептан | 0,266 | 0,935 | 0,651 | 0,942 | 0,568 |
| | 28 | метилциклохексан | 0,178 | 0,316 | 0,218 | 0,267 | 0,249 |
| | 29 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,119 | 0,072 | 0,087 | 0,036 |
| | 30 | C ₈ H ₁₈ (триметилпентан) | / | 0,102 | 0,070 | / | / |
| | 31 | C ₈ H ₁₈ (метилхептан) | / | 0,118 | 0,119 | / | 0,040 |
| | 32 | диметилциклохексан | / | 0,044 | 0,050 | 0,024 | / |
| | 33 | <i>n</i> -октан | 0,045 | 0,198 | 0,188 | 0,140 | 0,071 |
| | 34 | етилциклохексан | / | 0,054 | 0,032 | 0,026 | / |
| | 35 | <i>n</i> -нонан | 0,107 | 0,398 | 0,274 | 0,219 | 0,336 |
| | 36 | <i>n</i> -декан | / | 0,766 | 0,563 | / | 0,673 |
| | 37 | бутилциклохексан | / | 0,057 | / | / | / |
| | 38 | <i>n</i> -ундекан | 0,162 | 0,892 | 0,493 | 0,603 | 0,772 |

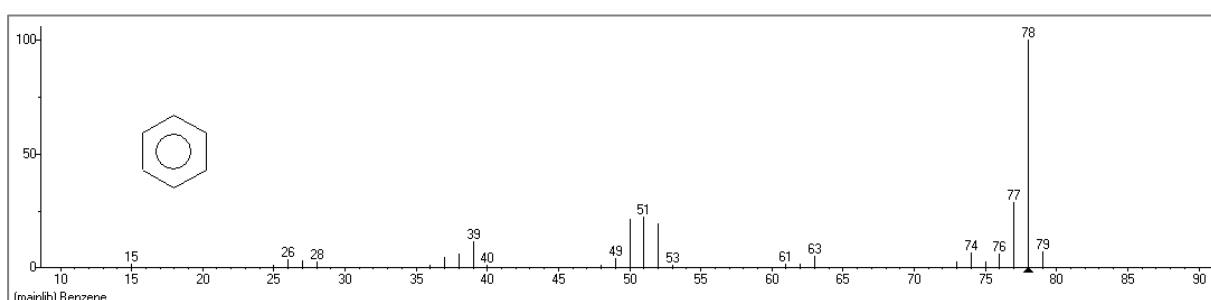
Табела 10. VOCs во воздух на петте локации во 10.2022 (продолжение)

| | Реден број | RT/min | Име | Комунална депонија | ОХИС | МАНУ | Институт за хемија | Ново Лисиче |
|---------------------------|------------|--------|-----------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) | c (µg/m ³) |
| | 39 | 21,786 | <i>n</i> -додекан | 0,156 | 0,549 | 0,431 | 1,061 | / |
| | 40 | 24,182 | <i>n</i> -тридекан | 0,212 | / | / | 0,498 | / |
| | 41 | 25,862 | <i>n</i> -тетрадекан | 1,348 | 1,451 | 1,672 | 6,974 | / |
| | 42 | 28,584 | <i>n</i> -хексадекан | 0,929 | 1,623 | 0,962 | 2,423 | / |
| ТЕРПЕНИ | 43 | 12,084 | α-пинен | 0,654 | 0,618 | 0,305 | 0,920 | 1,784 |
| | 44 | 13,544 | β-пинен | 0,070 | 0,222 | 0,060 | 0,053 | / |
| | 45 | 15,411 | лимонен | 1,027 | 0,441 | 0,361 | 0,374 | 0,769 |
| ДЕРИВАТИ НА ЈАГЛЕВОДОРОДИ | 46 | 3,467 | 1-метокси-2-пропанол | / | 0,134 | / | / | / |
| | 47 | 3,531 | хексаметилдисилоксан | 0,535 | / | / | / | / |
| | 48 | 4,269 | хлорометил етаноат | 0,040 | / | / | 0,141 | / |
| | 49 | 5,061 | метил изобутил кетон | / | 0,057 | / | / | / |
| | 50 | 6,248 | изобутил ацетат | / | / | / | 0,157 | / |
| | 51 | 7,254 | тетрахлороетилен | 0,098 | 0,412 | 0,350 | 0,637 | 0,080 |
| | 52 | 7,719 | бутил ацетат | 0,086 | 1,127 | 0,543 | 2,183 | 0,705 |
| | 53 | 8,43 | фуралдехид | 0,055 | / | / | 0,029 | / |
| | 54 | 10,003 | 1-метокси-2-пропил ацетат | / | 0,312 | 0,076 | 0,306 | / |
| | 55 | 14,475 | октаметилциклотетрасилоксан | 0,404 | / | / | 0,846 | / |
| | 56 | 20,572 | декаметилциклопентасилоксан | 0,330 | 0,378 | 0,542 | 0,710 | 1,007 |

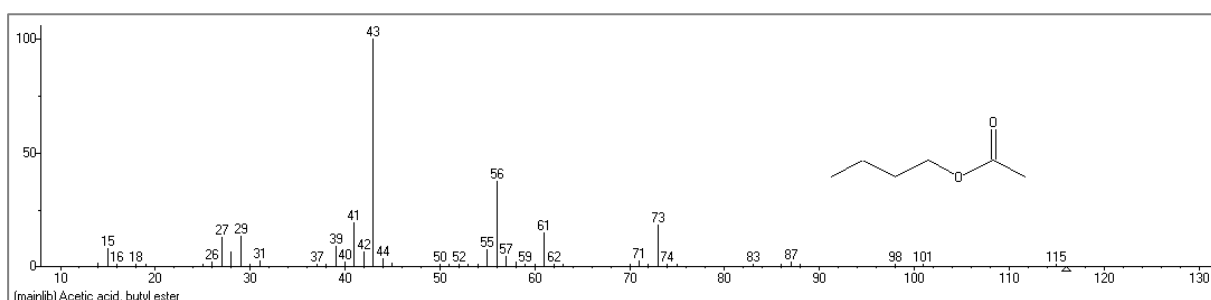
Прилог 2. Структурни формули и масени спектри добиени со електронска јонизација (70 eV) на идентификуваните испарливи органски соединенија во примероците од воздух од петте локации



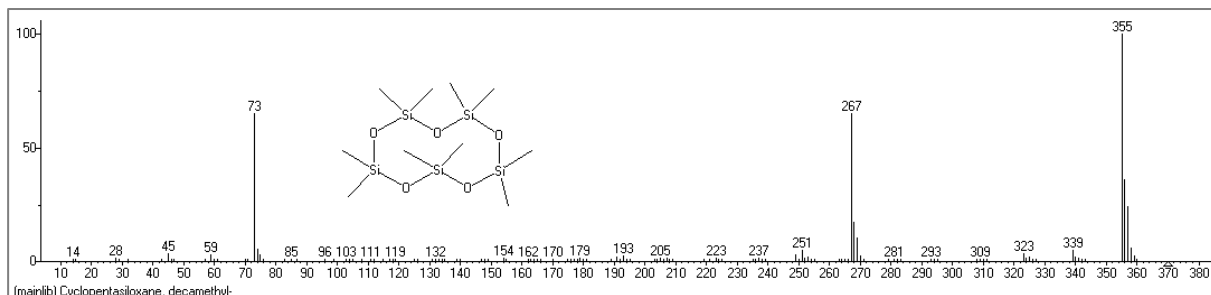
Анизол (внатрешен стандард)



Бензен

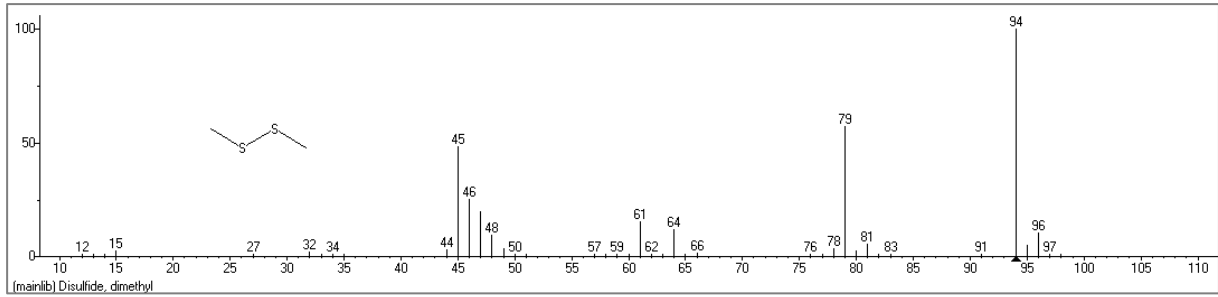


Бутил ацетат

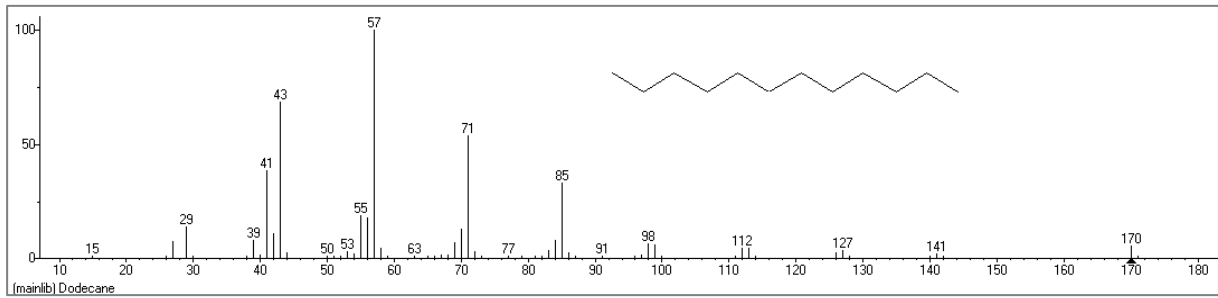


Декаметилциклопентасилоксан

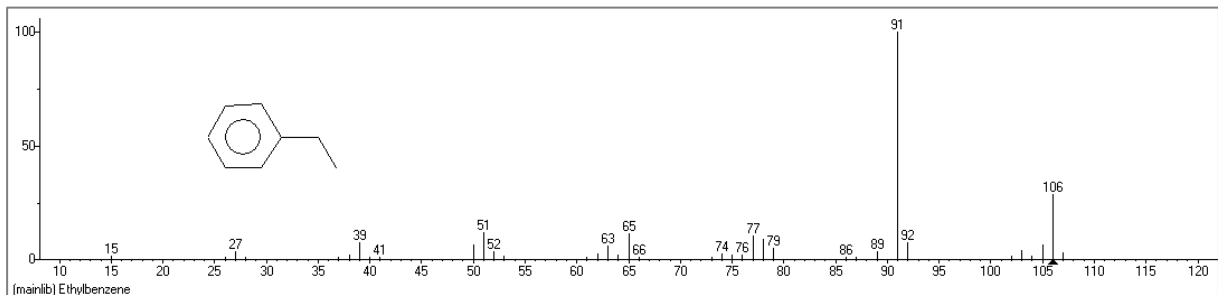
Магистерска работа



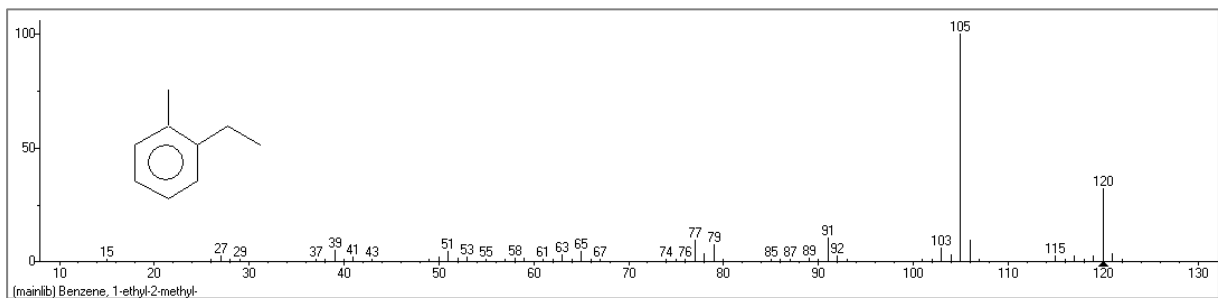
Диметилдисулфид



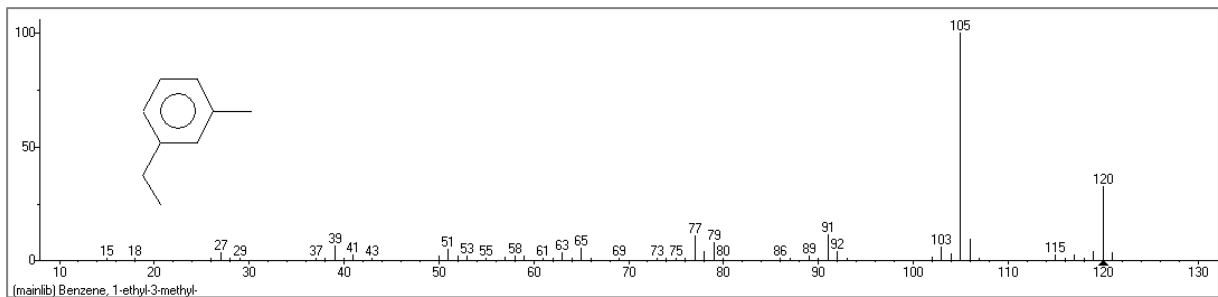
n-Додекан



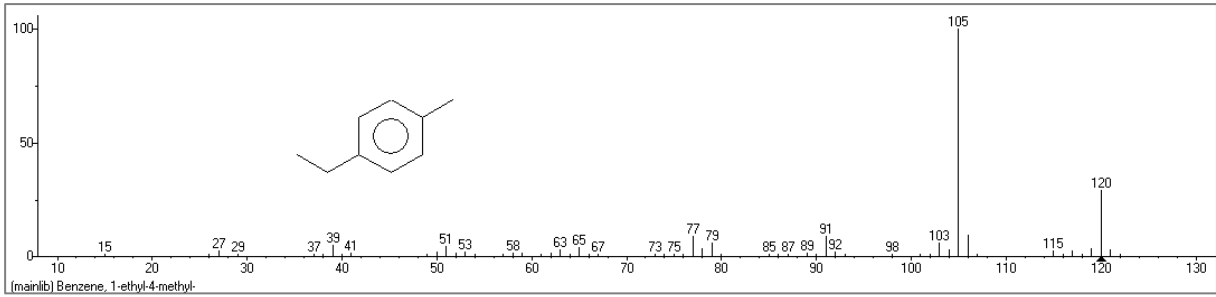
Етилбензен



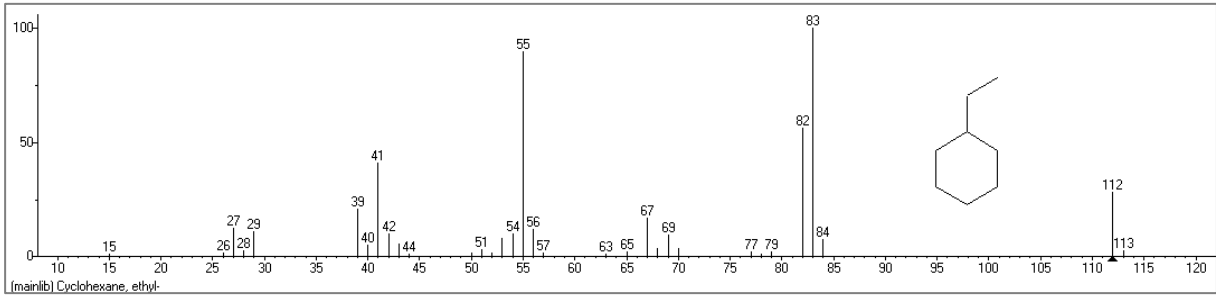
1-Етил-2-метилбензен



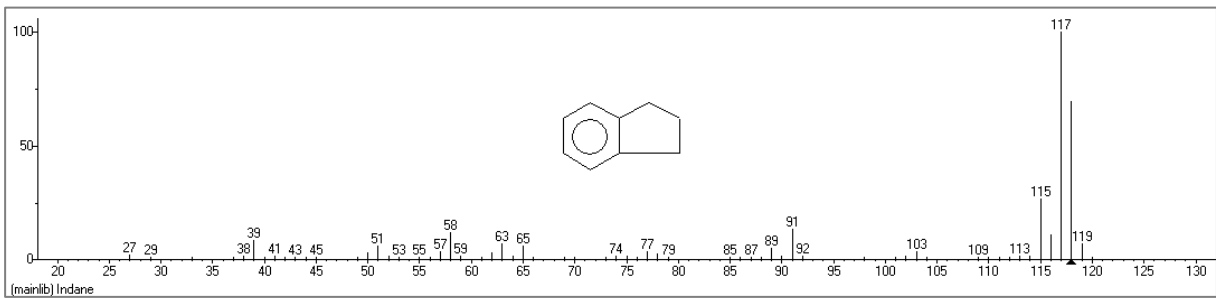
1-Етил-3-метилбензен



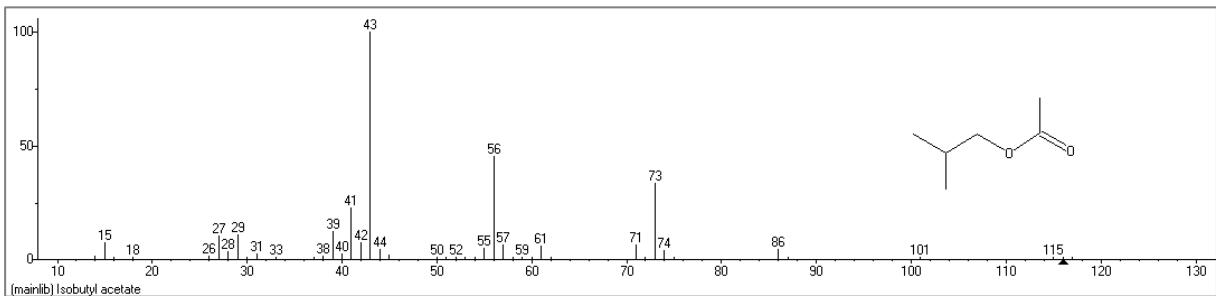
1-Етил-4-метилбензен



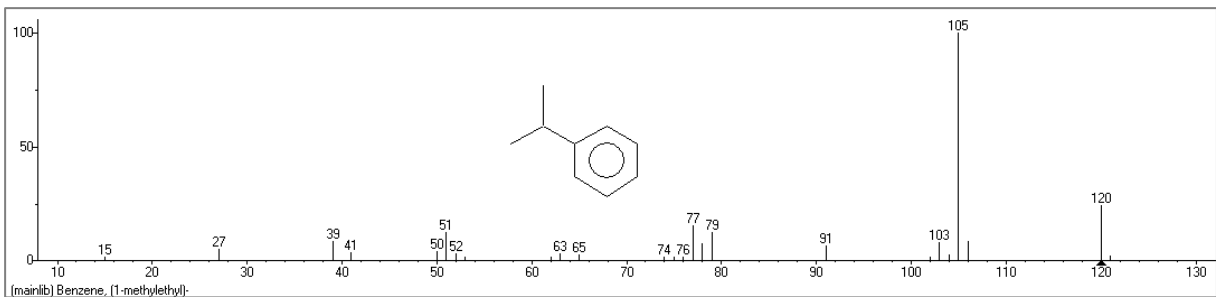
Етилциклохексан



Индан

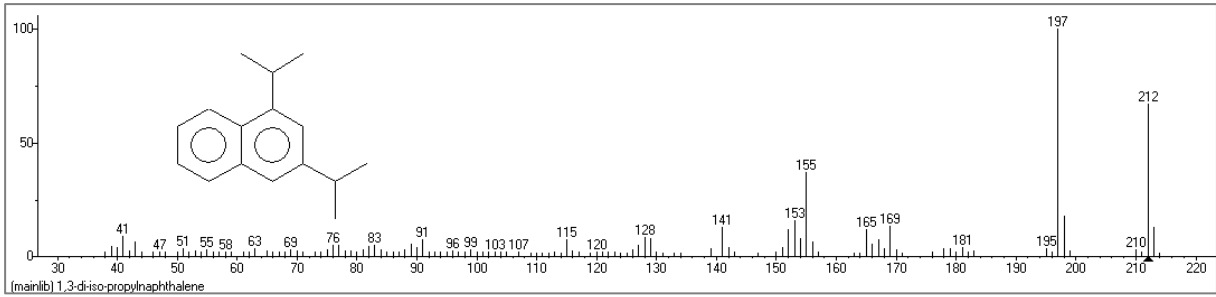


Изобутил ацетат

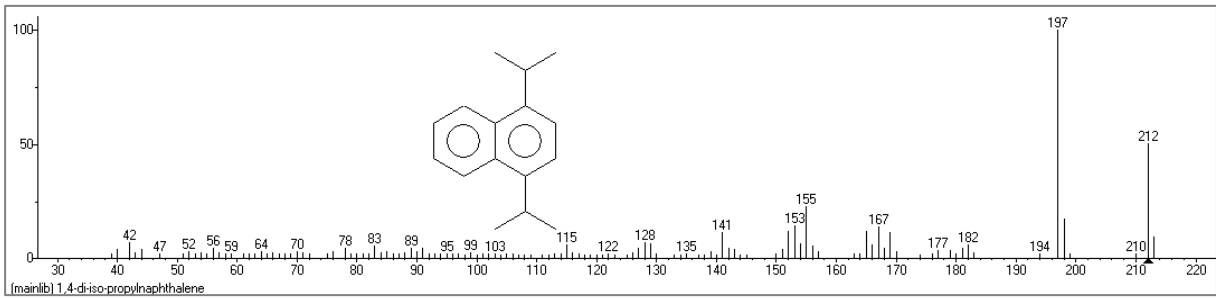


Изопропилбензен

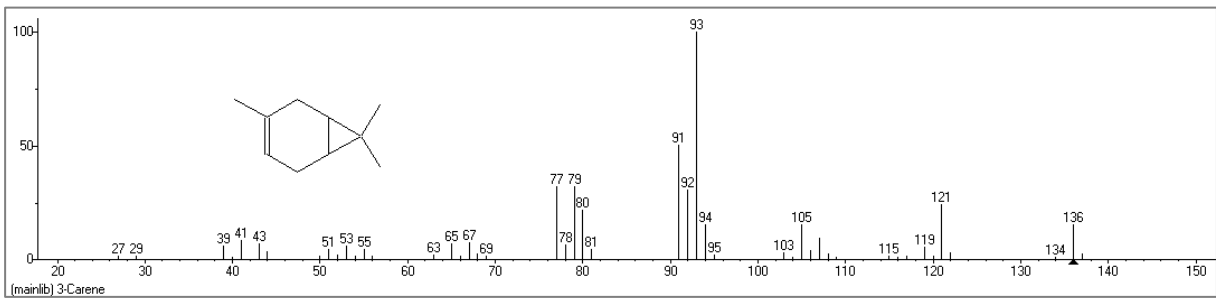
Магистерска работа



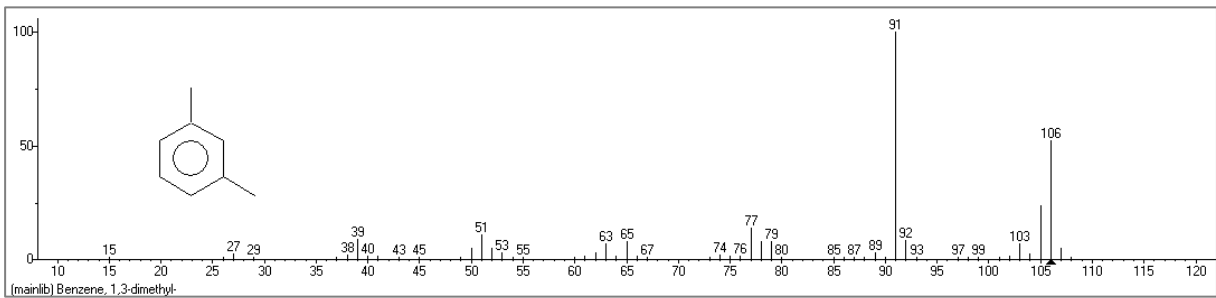
1,3-Диизопрпилнафтален



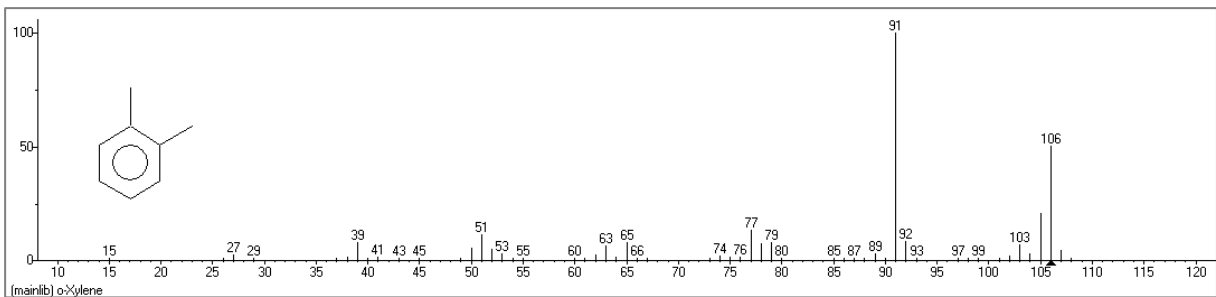
1,4-Диизопрпилнафтален



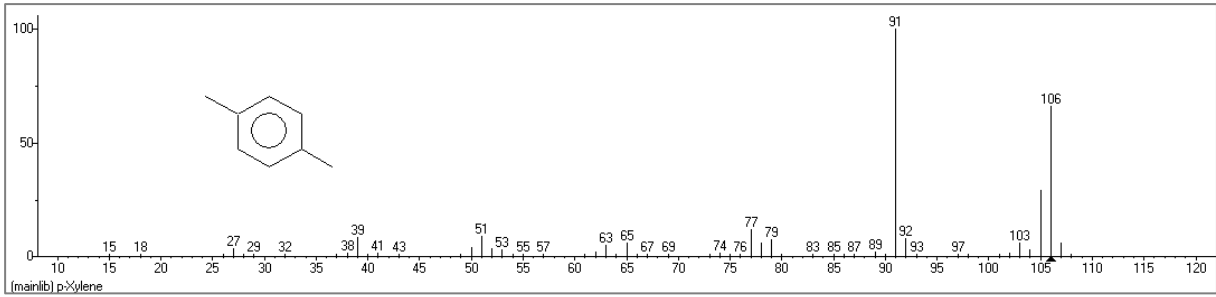
3-Карен



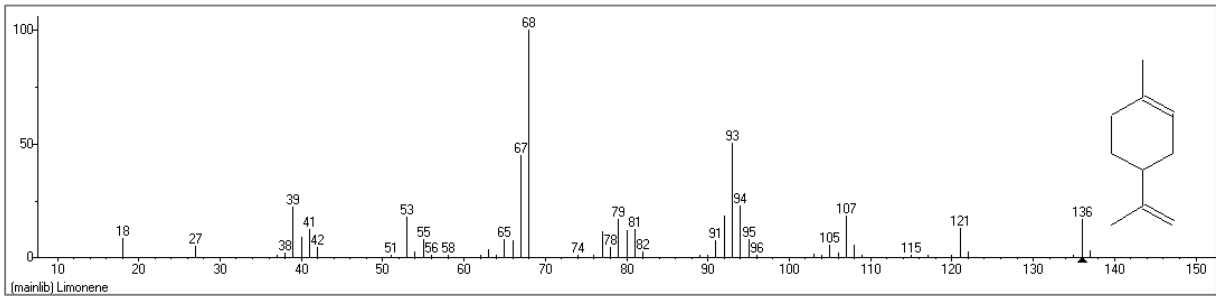
m-Ксилен



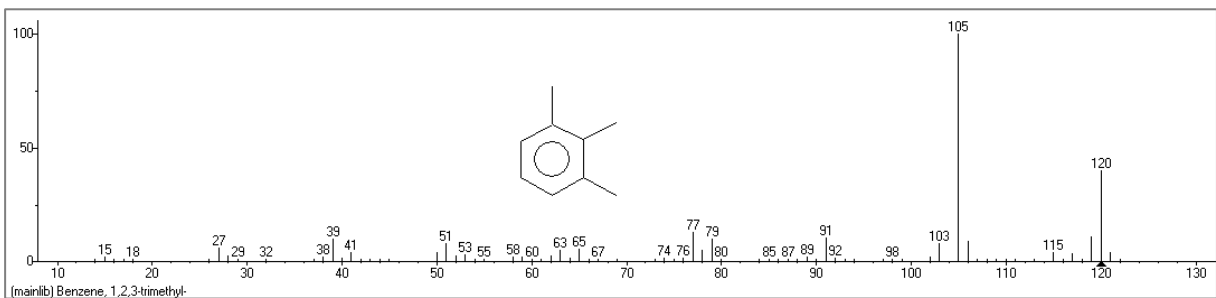
o-Ксилен



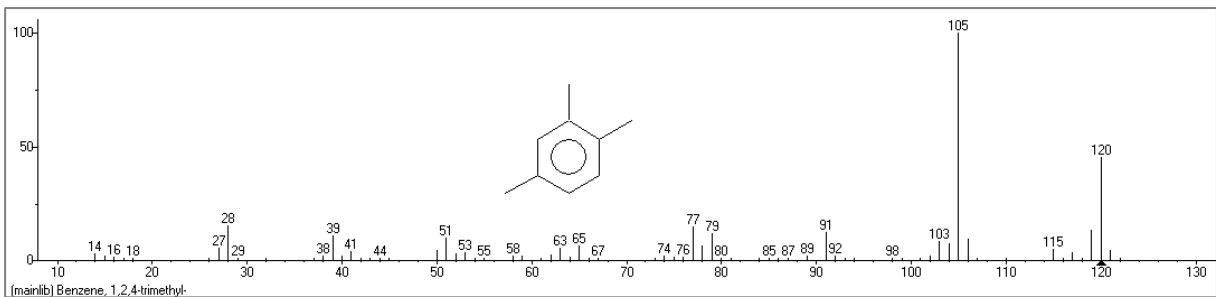
p-Ксилен



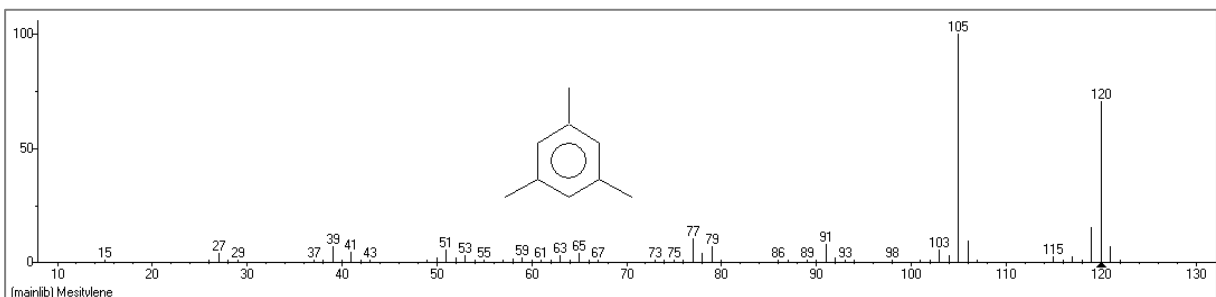
Лимонен



1,2,3-Триметилбензен

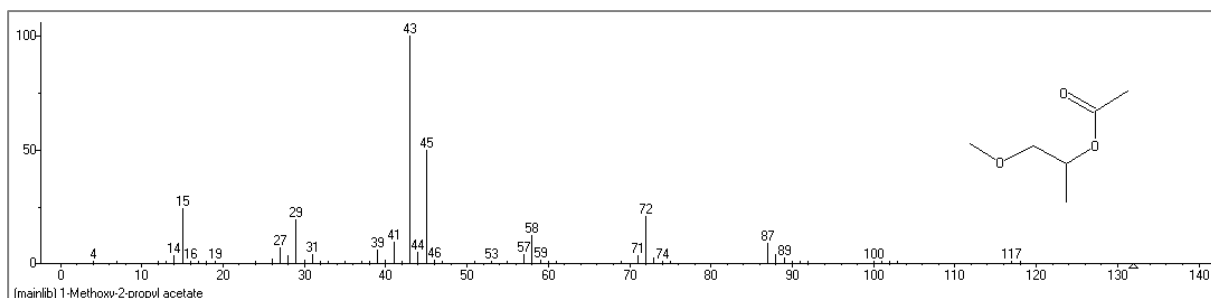


1,2,4-Триметилбензен

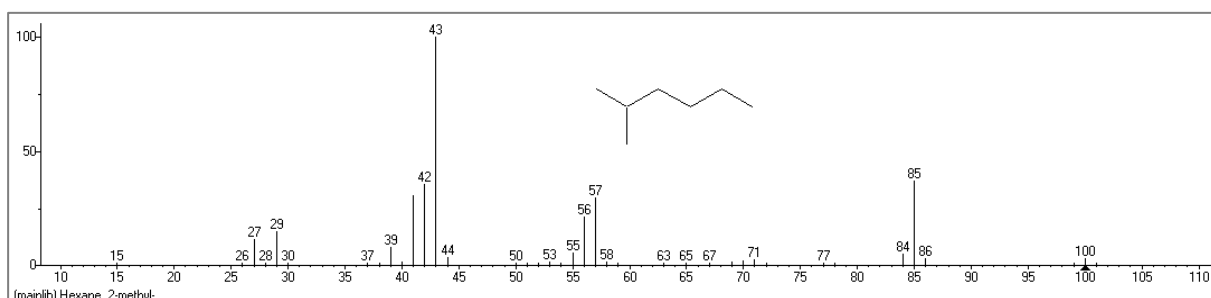


1,3,5-Триметилбензен

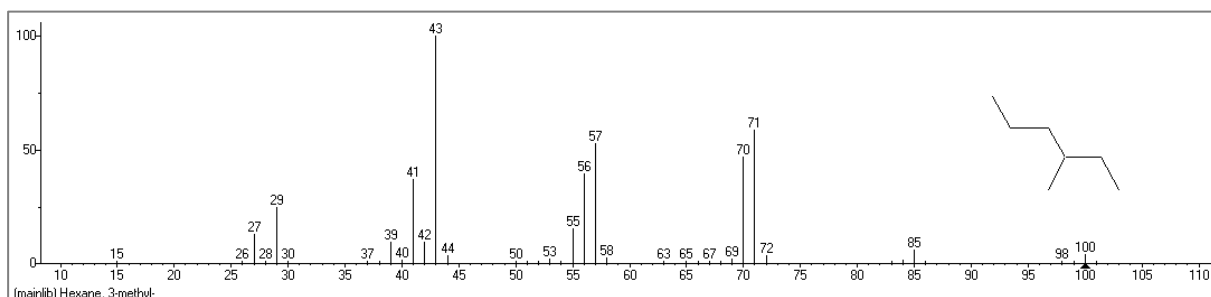
Магистерска работа



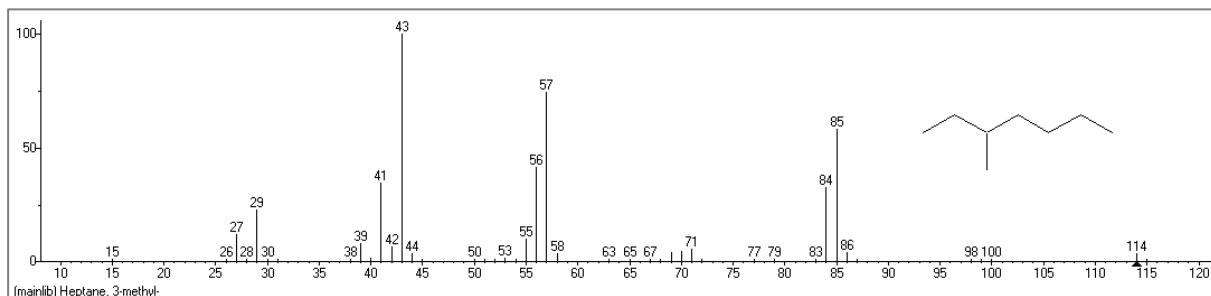
1-Метокси-2-пропилацетат



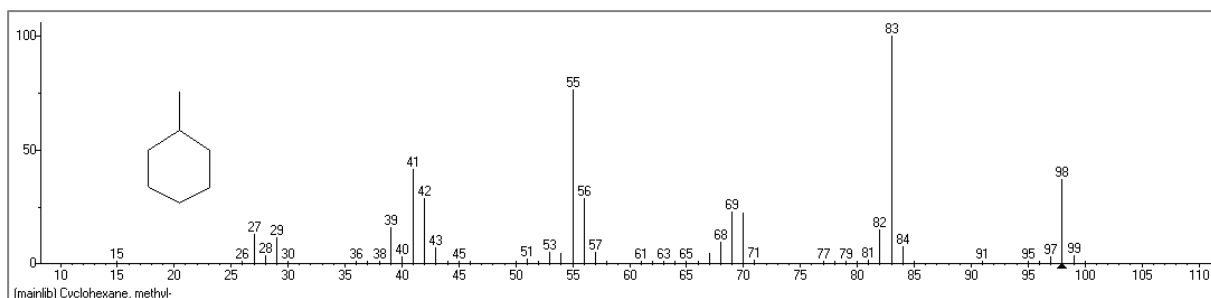
2-Метилхексан



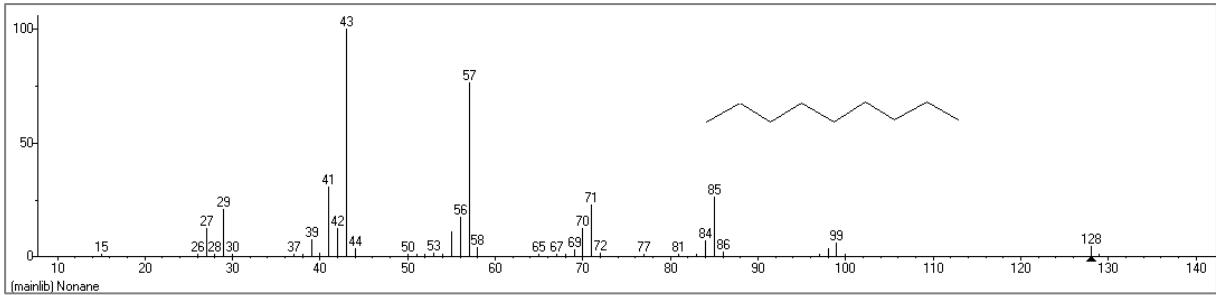
3-Метилхексан



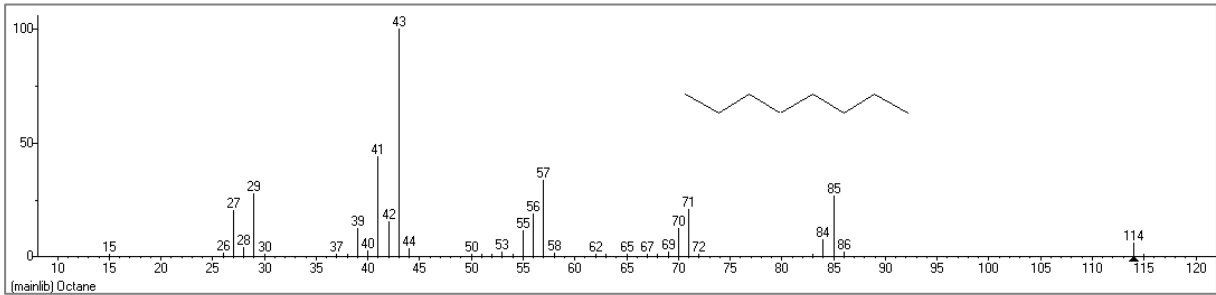
3-Метилхептан



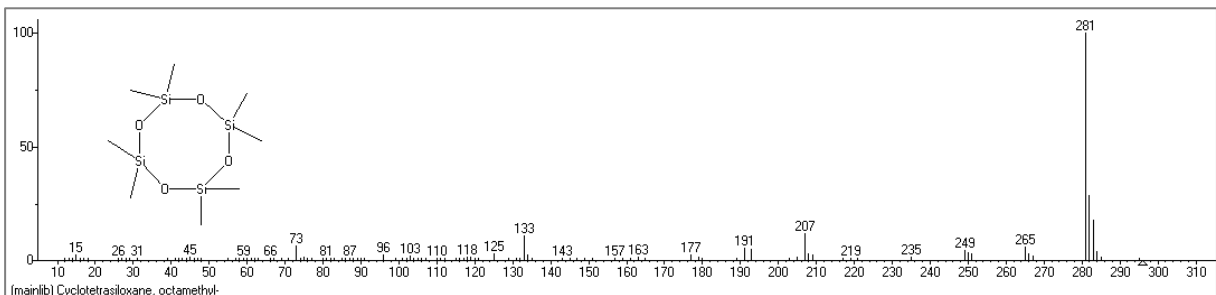
Метилциклохексан



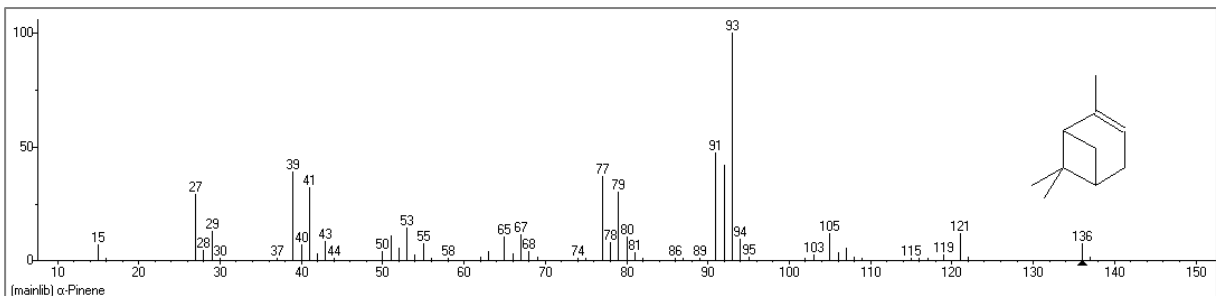
n-Нонан



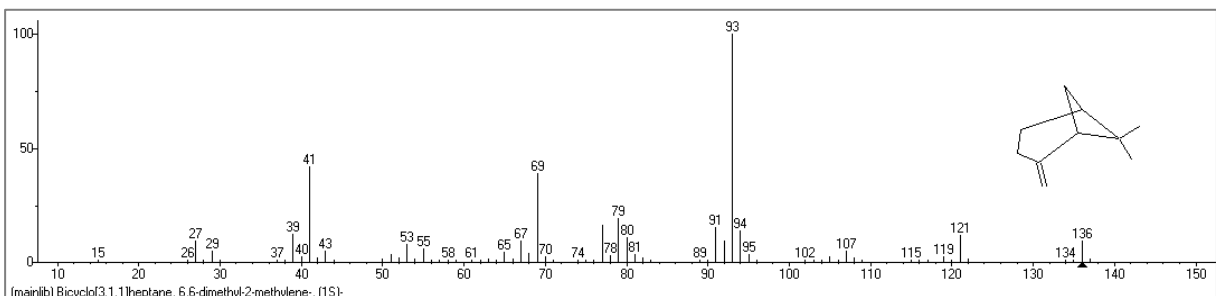
n-Октан



Октаметилциклотетрасилоксан

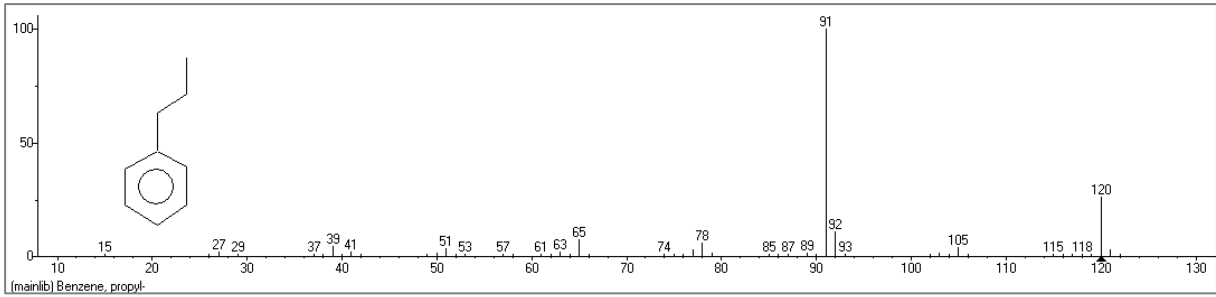


α -Пинен

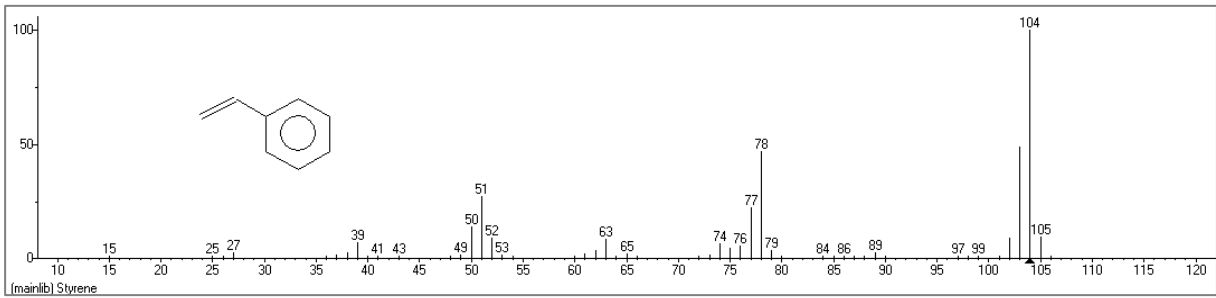


β -Пинен

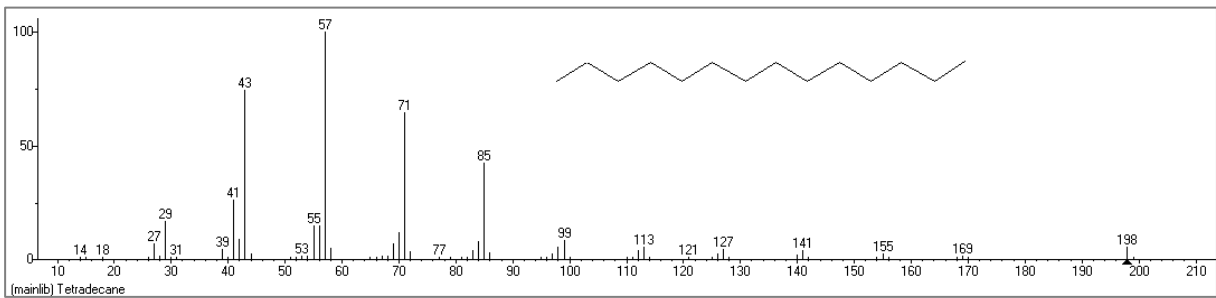
Магистерска работа



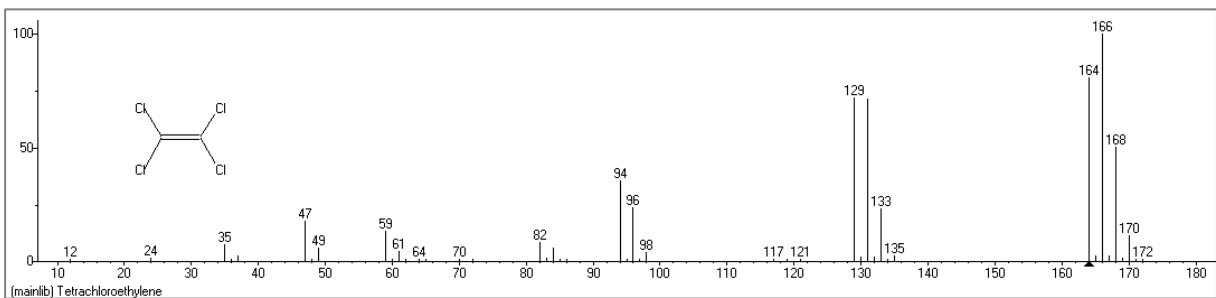
Пропилбензен



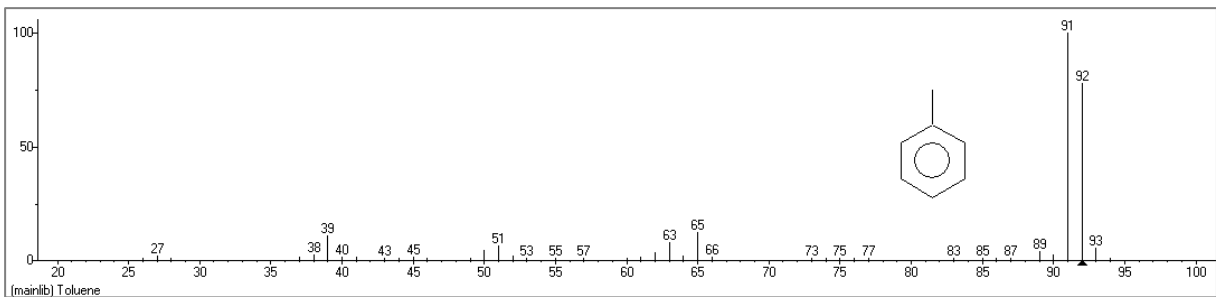
Стирен



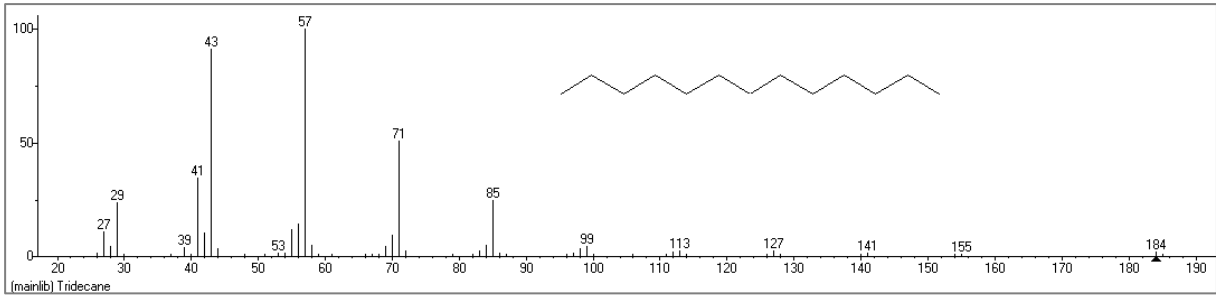
n-Тетрадекан



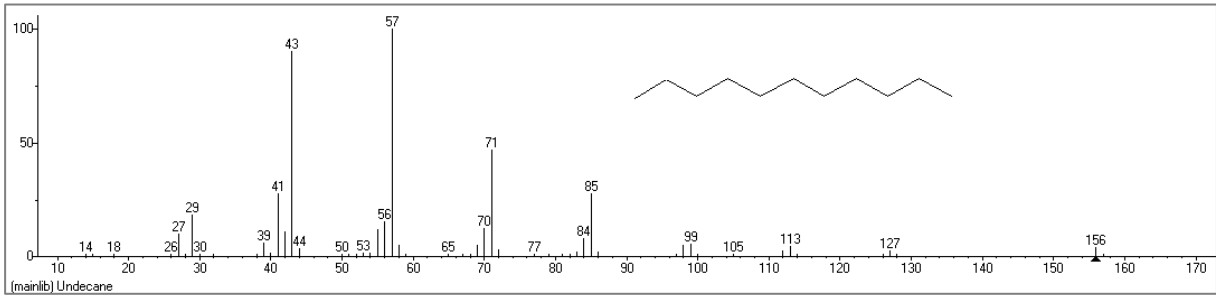
Тетрахлороетилен



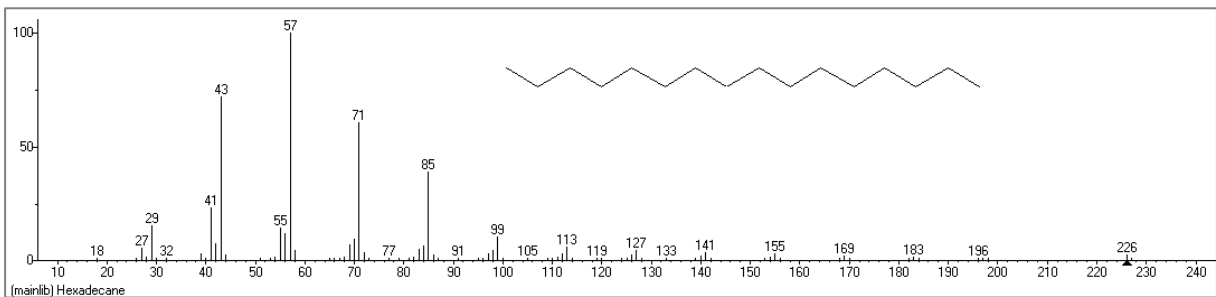
Толуен



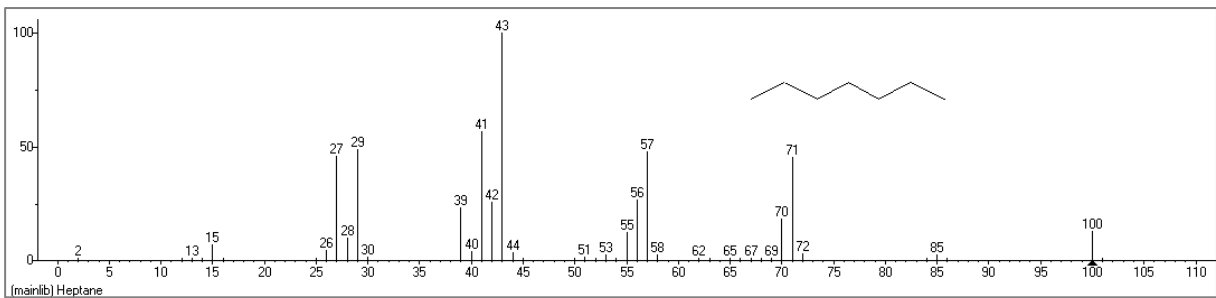
n-Тридекан



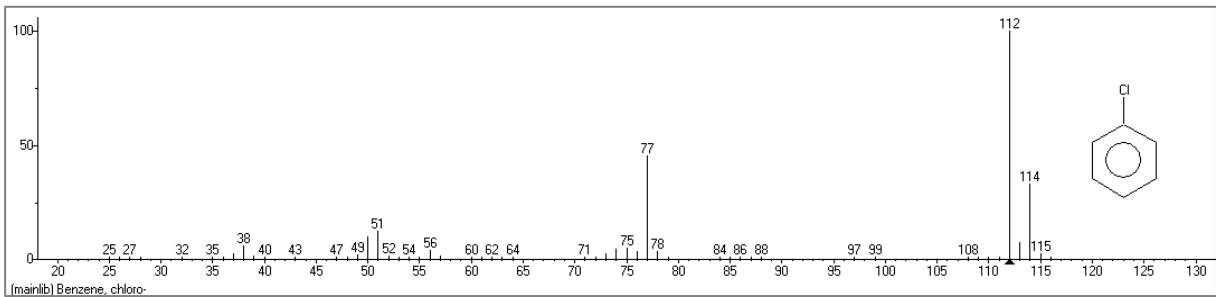
n-Ундекан



n-Хексадекан



n-Хептан



Хлоробензен