

Nastavno-naučnom veću Hemijskog fakulteta

Univerziteta u Beogradu

Molim Nastavno-naučno veće Hemijskog fakulteta da mi odobri prijavu teme doktorske disertacije pod nazivom **"Toksični i potencijalno toksični mikroelementi kao traseri za identifikaciju i diferencijaciju različitih izvora zagađenja u zemljištu"**

Obrazloženje teme:

1. Naučna oblast: analitička hemija; uža naučna oblast: hemija životne sredine

2. Predmet naučnog istraživanja

U okviru imenovane doktorske disertacije kandidat će se baviti procenom sadržaja, dostupnosti i stepena mobilnosti toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata (Hg, Cd, As, Pb, Cr, Ni, Co, Zn, Cu, i B) u zemljištu poljoprivredne oblasti Vojvodine koja je pod značajnim uticajem tri različita izvora zagađenja: industrijska aktivnost, poljoprivredna aktivnost i uticaj saobraćaja autoputa E75 . Pored realne procene stepena kontaminacije, istraživanja bi bila usmerena i na procenu ekološkog rizika. Identifikovaće se geohemijsko poreklo i geodostupnost, definisati način vezivanja elemenata u ispitivanom zemljištu i proceniti njihov uticaj na životnu sredinu na tri različita lokaliteta i oblasti (Banat, Srem i Bačka), u zemljištu formiranom na istovetnoj geološkoj podlozi.

3. Osnovne hipoteze

Zemljište je medijum koji je pod uticajem različitih izvora zagađivanja kako toksičnim elementima, tako i drugim zagađujućim supstancama, a u neposrednom kontaktu je sa biosferom, litosferom i hidrosferom. Zemljište na teritoriji Vojvodine, koje je predmet istraživanja u ovom radu je pored primene agrohemije, đubriva, navodnjavanja, često izloženo i uticaju različitih aktivnosti iz obližnjih industrijskih objekata, zagađenju koje je poreklom iz urbane sredine, saobraćaja, a

prisutna je i kontaminacija kao posledica sagorevanja fosilnih goriva u kućnim ložištima, toplanama i industrijskim postrojenjima.

U različitim istraživanjima je pokazano da i tokom poljoprivrednih aktivnosti dolazi do kontaminacije zemljišta nizom toksičnih i potencijalno toksičnih elemenata (Cd, As, Pb, Hg, Cr, Zn, Cu, Fe, Mn, B), usled upotrebe fosfatnih đubriva, komposta, stajnjaka, i fungicida.

Pokazano je da su sadržaji toksičnih elemenata u zemljištu neposredno pored industrijskih objekata često povišeni: Cr, Pb, Zn, Cd, i Cu - cementare i kožna industrija; Ni, Mn, Fe, Cu i Co - postrojenja za obradu metala. Sagorevanje fosilnih goriva koja se koriste u procesu industrijske proizvodnje, kao i u toplanama i kućnim ložištima, takođe značajno doprinose ukupnom zagađenju - As, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Mn, Fe, Zn, Cr, B i Hg.

Saobraćaj na autoputu je izvor zagađenja različitim elementima (uglavnom Pb, Cu, Zn, Cd, Ni, Cr, Fe i Mn), usled habanja motora, vozila, guma, sagorevanja goriva, antikorozivnih dodataka, upotrebom olovnog benzina (do 2010 godine).

Na teritoriji Srbije u zemljištu su uočene povišene vrednosti Cr, Ni, Co i Cu koje su uglavnom posledica prisutnih ultrabazita i bazita u geološkom matriksu na kome je ono formirano. Nasuprot tome, Vojvodina je oblast u kojoj podloga na kojoj je formirano zemljište nije magmatskog porekla, već su to sedimentne stene kao što su les i aluvijalni sedimenti. Osnovna pretpostavka u ovom radu je da je povećan sadržaj Cr, Ni, Co i Cu na lokalitetu Vojvodine uglavnom posledica antropogenih aktivnosti, kao i da je fonski sadržaj ovih elemenata različit u odnosu na druge lokalitete u Srbiji.

Povišene vrednosti sadržaja toksičnih elemenata (u odnosu na standarde definisane domaćom i stranom regulativom) ne predstavljaju uvek visok stepen ekološkog rizika i rizika po zdravlje ljudi. Bitan je način na koji su ovi elementi vezani u supstratu, odnosno sadržaj geodostupnih i biodostupnih elemenata koji mogu lako postati mobilni. Shodno tome, osnovni metod - sekvencijalna ekstrakcija koja se primenjuje za definisanje biološke, fizičko-hemijske dostupnosti, mobilizacije i transporta toksičnih elemenata u zemljištu i sedimentima je adekvatna za ovu vrstu istraživanja.

Usled antropogene aktivnosti, toksični elementi kojima se kontaminira zemljište se vezuju u lako mobilnim frakcijama (povišene vrednosti u prvim fazama sekvencijalne ekstrakcije), dok su elementi prirodnog porekla skoncentrisani u nemobilnom obliku (peta-rezidualna faza). Toksični elementi koji su prisutni u manje mobilnim frakcijama, posebno u rezidualnoj fazi sekvencijalne ekstrakcije, ne predstavljaju značajnu opasnost po životnu sredinu, za razliku od lako mobilnih oblika (adsorbovanih-jonski izmenljivih, rastvorljivih, vezanih za karbonate...). S obzirom na to,

stepen ekološkog rizika je povišen u zemljištu oko izvora zagađivanja, a zemljište neupotrebivo za kvalitetnu poljoprivrednu proizvodnju.

Koeficijenti za procenu stepena kontaminacije i ekološkog rizika koji se proračunavaju upotrebom rezultata dobijenih sekvencijalnom ekstrakcijom daju značajan doprinos u definisanju ekohemijskog statusa ispitivanog lokaliteta u kombinaciji sa koeficijentima za čiji proračun se koristi ukupan sadržaj elemenata.

4. Cilj istraživanja i očekivani rezultati

Cilj istraživanja u ovom radu je definisanje metodologije kojom bi se utvrdio realan stepen kontaminacije zemljišta ispitivanim elementima, procenio stepen ekološkog rizika, kao i identifikovalo poreklo i geohemija elemenata u neposrednoj blizini već poznatih potencijalnih izvora zagađenja. Uz podatke o prirodi geološkog matriksa, cilj je i definisanje lokalnih geohemijskih fonskih sadržaja u zemljištu ispitivane poljoprivredne oblasti. Za ostvarivanje navedenih ciljeva, u ovom radu bi se primenila kombinacija mineraloških, hemijskih, kao i statističkih metoda

Prethodna istraživanja stepena kontaminacije i ekološkog rizika u poljoprivrednim oblastima, kako u svetu, tako i u oblasti Vojvodine, često podrazumevaju opservacije i proračune koeficijenata ekološkog rizika upotrebom vrednosti ukupnog sadržaja toksičnih elemenata. Takođe, vrše se poređenja dobijenih sadržaja elemenata sa standardnim vrednostima definisanim domaćim i evropskim-svetskim regulativama, bez prethodnog sagledavanja geoloških karakteristika podloge na kojoj se zemljište formira i bez podataka o sadržajima koji predstavljaju prirodni fon u datoj oblasti. Nasuprot tome, primena metodologije prezentovane u ovom radu na zemljišta posebno poljoprivrednih oblasti daju drugi pristup u proceni stepena kontaminacije, rizika i upotrebne vrednosti zemljišta. Poreklo i način vezivanja toksičnih elemenata u geohemijskim frakcijama zemljišta koji bi se ovde definisali u velikoj meri je povezan sa sadržajem elemenata koji može biti mobilan, odnosno lako dostupan (biodostupan i geodostupan), i na taj način transportovan kako u vodenu sredinu, tako putem biljaka u lanac ishrane životinja i ljudi. Na ovaj način, kvantifikuje se sadržaj elemenata u lako mobilnim srednje/potencijalno mobilnim i teško mobilnim oblicima. Kao rezultat ovog pristupa dobija se:

- konačan uvid u realan stepen kontaminacije i procenjen stepen ekološkog rizika određene oblasti koja je pod uticajem konstantnog izvora zagađivanja. Dodatno, definišu se uslovi (promena pH,

redoks potencijala i sl.) pod kojima dolazi do promene postojeće ravnoteže uspostavljene između posmatranih toksičnih elemenata i komponenata prisutnih u geološkom matriksu. Takođe, definišu se razlike, prednosti i mane upotrebe koeficijenata koji se koriste u proceni stepena kontaminacije i ekološkog rizika proračunom ukupnog sadržaja elemenata ili sadržaja u različitim frakcijama zemljišta.

- konačan uvid u kvalitet poljoprivrednog zemljišta u smislu deficita esencijalnih elemenata (na pr. Cu, Co, i Zn) za buduću kvalitetnu poljoprivrednu proizvodnju ili suficita pojedinih elemenata, čije prisustvo to onemogućava. Time se definiše i mogućnost dalje upotrebe zemljišta u poljoprivredne svrhe.

- uvid u stepen uticaja postojećih antropogenih zagađivača na kontaminaciju zemljišta (veličina oblasti uticaja, način delovanja, prostorni pravac i sl.).

Dobijeni podaci bi omogućili definisanje potrebe za saniranjem posledica njihovog dosadašnjeg uticaja (vrsta remedijacije), a takođe moguće je i definisati pristup kojim bi se smanjila dalja kontaminacija životne sredine.

S obzirom da Srbija kao kandidat EU mora definisati svoju potencijalnost i kvalitet zemljišta za poljoprivrednu proizvodnju i definisati nivo sadržaja i prostornu raspodelu elemenata na celoj svojoj teritoriji, ovim radom se iznose podaci koji tome mogu doprineti. Izdvojiće se lokaliteti koji su najugroženiji od strane istih ili različitih izvora zagađivanja, kao i oni na kojima upotreba zemljišta u poljoprivrednoj proizvodnji nije preporučljiva usled visokog stepena zagađenja jednim ili više elemenata. Očekujemo da kombinacija različitih metoda u ovom radu može biti primenjena u istraživanjima na sličnim lokalitetima u celom svetu.

5. Metode istraživanja

Metodologija uzorkovanja koja će se u ovom istraživanju primeniti definisana je GEMAS (Geological Mapping of Agricultural and Grazing Soils) projektom.

Analiziranje uzoraka obuhvatalo bi primenu mineraloških i hemijskih analitičkih metoda:

1. Sadržaj toksičnih elemenata i makrokomponenta zemljišta (Ca, Mg, Na, K, Al, Fe, Mn) biće određen primenom modifikovane sekvencijalne ekstrakcije po Tessieru. Merenje koncentracije elemenata vršiće se primenom ICP/OES i AAS MHS tehnike.

2. fizičko-hemijski parametri biće određeni:

- potencijometrijski - pH

- volumetrijski - određivanje sadržaja organske materije
- gravimetrijski - određivanje sadržaja karbonata.

Za identifikaciju mineralošskog sastava zemljišta koristiće se:

1. XRD- Rentgenska difrakcija praha
2. Posmatranje uzoraka pod binokularnom lupom i mikroskopom u propuštenoj svetlosti

Sastav zemljišta po veličini čestica, sadržaju gline i tipu zemljišta biće definisan Pipet metodom i granulometrijski po Kontiju.

Obrada podataka biće izvedena primenom statističkih metoda:

1. deskriptivne statistike
2. statističkih testova (ANOVA, T -test, Wilkoxonov test, Kolmogorov-Smirnofov test itd.)
3. Korelacionih (Pearsonovih) koeficijenata
4. Multikomponentne statističke tehnike:
 - PCA
 - Klasterska analiza

5. Spisak stručne literature koja će se koristiti

Stepen kontaminacije zemljišta toksičnim elementima, procena ekološkog rizika i uticaja navedenih izvora zagađivanja na životnu sredinu su na svetskom nivou u poslednjih nekoliko decenija značajno istraženi, ali se u literaturi mogu naći i istraživanja koja se vrše i danas, obzirom na aktuelnost problematike. U skladu sa definisanom tematikom, inicijalnim pregledom literature, izdvojena je prvo ona koja definiše nivo istraživanja obavljen na datom istražnom prostoru (zemljištu Vojvodine), a takođe i ona koja je vezana za istraživanje uticaja industrijskih, poljoprivrednih aktivnosti i saobraćaja na kvalitet zemljišta. U početnoj fazi istraživanja uzeta je u razmatranje literatura iz oblasti pedologije, petrologije, geochemije, mineralogije i agrochemije. Takođe, značajna je i ona literatura koja se bavi metodologijom uzorkovanja, analiziranja, primenom sekvencijalne ekstrakcije i interpretacije rezultata. Literatura će tokom rada biti značajno proširena u skladu sa potrebama istraživanja i oblastima srodnim datom istraživanju.

1. Albanese S., Segedhi M., Lima A. et al. *J. Geoch. Expl.* 154, **2015**, 81-93
2. Babič D. *Mineralogija*, **2003**, Cicero, Beograd
3. Bacon J.R., Davidson C.M. , *Analyst* 133, **2008**, 25-46
4. Banat K.M., Howary F.M., Al-Hamad A.A., *Environ. Res.* 97, **2005**, 258-273

5. Brankov M, Ubavić M, Sekulić P, Vasin, *Zbornik radova* 42, **2006**, *Institut za ratarstvo i povrtarstvo*, 169-177
6. Ghariani R.A., Gržetić I., Nikolić S., *Environ. Chem. Lett.* 8, **2009**, 261-269
7. Grygar M.T., Popelka J., *J. Geochem. Explor.* 170, **2016**, 39-57
8. Hawkes H.E., Web J.S., *Geochemistry in mineral exploration*, **1962**, New York and Evanson
9. Huang W.T., *Petrology*, **1967**, Mc Graw-Hill book Co, New York
10. Kabata Pendias A., *Trace elements in soils and plants*, **2011**, CRC press, Taylor and Francis Group
11. Krishna A.K., Govil P.K., *Environ. Monit. Assess.* 124, **2007**, 263-275
12. Petrik A., Thiombane M., Lima A., Albanese S. et al, *Applied Geochem.* **2018**, doi: 10.1016/j.apgeochem.2018.07.014
13. Popović A., Đorđević D., Polić P., *Environ. Int.* 26, **2001**, 251-255
14. Sakan S., Gržetić I., Đorđević D., *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 14 (4), **2007**, 229-237
15. Sakan S., Đorđević D., Manojlović D. *Environ. Monit. Assess.* 167, **2010**, 219-233
16. Tančić N., *Pedologija*, **1994**, Univerzitet u Beogradu

Mentori:

Dr Dragan Manojlović, redovni profesor, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Sanja Sakan, viši naučni saradnik, Centar izuzetnih vrednosti za hemiju i inženjering životne sredine, IHTM, Univerzitet u Beogradu

Predlažem sledeći sastav komisije:

Dr Aleksandar Popović, redovni profesor, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Goran Roglić, redovni profesor, Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu

Dr Zoran Nikić, redovni profesor, Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu

U Beogradu, 30.08. 2018.

Podnosilac molbe:

Maja Poznanović Spahić, Master hemije