

**НАСТАВНО-НАУЧНОМ ВЕЋУ
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ,
ХЕМИЈСКОГ ФАКУЛТЕТА**

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације
Ивана В. Самелака, дипломираног хемичара

Поштоване колегинице и колеге,

На редовној седници Наставно-научног већа Хемијског факултета Универзитета у Београду, одржаној 16. 01. 2020. године одређени смо за чланове Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације Ивана В. Самелака, дипломираног хемичара, пријављене под насловом:

“Органско-геохемијски приступ у идентификацији и праћењу судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука)”

Ментори ове докторске дисертације су др Бранимир Јованчићевић, редовни професор Универзитета у Београду, Хемијског факултета и др Милица Балабан, ванредни професор Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци.

Комисија је докторску дисертацију прегледала и подноси Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А. Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација Ивана Самелака написана је на 76 страна, А4 формата, (фонт 12, проред 1,5) и садржи 32 слике и 11 табела. Рад обухвата следећа поглавља: Увод (3 стране), Теоријски део (37 страна), Основне хипотезе (2 стране), Експеримантални део (21 страна), Преглед добијених резултата (16 страна), Дискусија

результата (5 страна), Закључци (3 стране), Литература (12 страна, 100 цитата). Поред наведеног, дисертација садржи Извод на српском и енглеском језику (по 1 страна), Садржај (2 стране), Прилоге (3 стране) и Захвалницу (1 страна). Теза укупно има 84 стране.

Увод описује земљиште и седименте, као и загађујуће супстанце нафтног типа. Такође, у овом поглављу су објашњени значај проучавања судбине органске загађујуће супстанце нафтног типа у животној средини, као и сви начини њене миграције у условима животне средине.

Теоријски део се састоји од неколико целина. У првом делу је описан састав органске супстанце земљине коре са појединачним уделом свих најзначајнијих типова органских једињења у њој. У другом делу је описана река Врбас као предмет истраживања, односно као модел на коме су истраживања рађена. У трећем делу описане су трансформације и путеви миграције органске супстанце нафтног типа у земљишту и седиментима. У последњем, четвртном делу, описана су једињења која су са органско-геохемијског аспекта, као биолошки маркери, најважнија, и која су у овом раду коришћена. Дат је и кратак опис метода за њихову анализу.

Основне хипотезе су сажете у две целине (из којих су публиковани радови произишли). У првом делу су описани приступи за идентификацију загађујуће супстанце нафтног типа у речним и приобалним седиментима реке Врбас, а у другом делу је описана идеја за процењивање механизма њене миграције.

Експериментални део обухвата детаљан опис узорака (речни и приобални седименти), затим методологију екстракције органске супстанце, хроматографско раздвајање појединих фракција органских једињења, као и примењене инструменталне технике за идентификацију најзначајнијих једињења.

Преглед добијених резултата је поглавље у коме су дати резултати садржаја органских екстраката у испитиваним узорцима, њихови групни састави, вредности специфичних параметара, као и сви релевантни фрагментограми из гаснохроматографско–масеноспектрометријске анализе нормалних алкана и полицикличних алкана типа стерана и терпана.

Дискусија резултата је део тезе у којем се на основу добијених резултата идентификује тип антропогене загађујуће органске супстанце у речним и приобалним седиментима реке Врбас и дефинише њен удео у односу на нативну органску супстанцу. У другом делу овог поглавља расветљени су путеви миграције нафтног полутанта помоћу воде у земљишту и седиментима. У оба дела примењена су органско-геохемијска сазнања о пореклу, саставу и геолошкој историји нафте, као облика органске супстанце геосфере.

Закључци систематски сумирају све добијене резултате. Кандидат резимира закључке који су проистекли из свеукупног истраживања у оквиру докторске дисертације.

У поглављу **Литература** (100 литературних навода) наведени су радови из одговарајућих области истраживања који су цитирани у првенствено у Теоријском делу, али и у другим поглављима дисертације.

Б. Кратак опис постигнутих резултата

Локације узорака речних и приобалних седимената коришћених у истраживању су пажљиво изабране. Речно корито реке Врбас на подручју града Бања Лука налази се у непосредној близини важнијих саобраћајница, бројних канализационих испуста, као и остатака ранијих индустријских погона. Локације узорковања су у њиховој непосредној близини.

Укупна растворена органска супстанца је након сушења узорака екстрахована хлороформом. Изоловани екстракти су раздвајани на фракције методом хроматографије на стубу према растућој поларности. Фракција засићених угљоводоника (у којој су *n*-алкани доминантна једињења) је елуирана *n*-хексаном, ароматична фракција дихлорметаном, алкохолна фракција смешом дихлорметана и метанола (1:1), а фракција масних киселина је елуирана 5% сумпорном киселином у метанолу (добijени естри су растворени у *n*-хексану). Одређен је групни састав екстраката речних и приобалних седимената. Поновним растварањем фракција у одговарајућим растварачима изведена је припрема узорака за инструменталну анализу. За идентификацију индивидуалних биомаркерских једињења коришћена је гаснохроматографско-масеноспектрометријска (GC-MS) анализа. *n*-Алкани су анализирани на основу фрагментograma јона, m/z 71; стерани помоћу m/z 217; а терпани из фрагментograma јона m/z 191.

На основу групног састава запажено је да је у речним седиментима већи садржај угљоводоничне фракције у односу на поларне фракцију, док је код приобалних седимената овај однос обрнут. На основу анализе биомаркера утврђена је бимодална расподела *n*-алкана у узорцима свих седимената, са максимумима на C₁₄ и C₁₅ за ниже, односно C₃₄-C₃₆ за више хомологе. Фрагментograma стерана и терпана су недвосмислено потврдили да су у испитиваним узорцима присутни структурни и стереохемијски изомери које су карактеристични за нафту, као један од најматураисанијих облика органске супстанце геосфере. У речним седиментима пикови који потичу од нафтних „fingerprint-ова“ су релативно обилни и јасно дефинисани, док је у приобалним седиментима концентрација ових једињења ниска, практично на граници детекције инструмента.

Други део рада заснован је на детаљној анализи седимената који су у непосредној близини извора загађења (градска топлана). Наиме, градска топлана као гориво користи мазут. Он је такође ускладиштен у базенима у кругу топлане. Видљиви су трагови цурења и контаминације животне средине овом загађујућом супстанцом. Узорци седимената узимани су у самом кругу топлане, као и на различитој удаљености од ње (100, 200,

односно 300 метара), а у правцу и смеру кретања вода (површинских и са њима у инетаракцији подземних) реке Врбас. Циљ је био да се установе промене у саставу нафтног полутанта током миграције кроз „водом овлажене“ седименте и да се на основу њих процени начин и механизам његове миграције.

Узорак из непосредне близине извора загађења садржао је највећу количину екстраховане органске супстанце (што је било и очекивано). С друге стране, узорак који је у непосредној близини имао је знатно мању количину растворене органске супстанце и довео у сумњу присуство антропогене органске супстанце нафтног порекла у њему.

И у овом случају сви узорци имали су бимодалну расподелу *n*-алкана са најобилнијим члановима на C₁₅ и C₁₆ за ниже, односно C₂₉-C₃₁ за више хомологе. Фрагментограми стерана и терпана свих узорака показали су расподеле изомера које су карактеристичне за нафте. Нижи нормални алкани показали су уједначену расподелу непарних и парних хомолога, на основу чега је утврђено да потичу од нафтног полутанта. С друге стране виши хомолози, који су знатно обилнији, имали су неуједначену расподелу, коју карактерише доминација непарних чланова, што указује да они воде порекло од нативне органске супстанце копненог порекла. Добијени резултати упућују на закључак да је у свим анализираним узорцима присутна загађујућа супстанца нафтног типа. Њен удео је већи у речним седиментима, из којих је у приобалне, домигрирала, помоћу воде.

На основу интерпретације резултата уочен је интересантан феномен. Они стерански стереоизомери који се најбрже елуирају током GC-MS анализе, имају и најдужи миграциони пут у природним условима, и обрнуто. Овај тренд је познат у органској геохемији током миграције нафте. Овим истраживањем је он потврђен и у условима који владају у животној средини.

В) Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Кандидат је у оквиру своје дисертације применио органско-геохемијске приступе [на пример: 1-3] у идентификацији антропогене органске супстанце нафтног типа у речним и приобалним седиментима (река Врбас, град Бања Лука), у процени њеног удела у укупној органској супстанци, односно у процени њеног удела у односу на нативну органску супстанцу, и у процени начина и механизма миграције нафтног полутанта у седиментим формацијама животне средине помоћу воде. Ова истраживања су наставак сродних истраживања истраживачких група која се баве овом облашћу, Универзитета у Београду, Хемијског факултета и RWTH Универзитета у Ахену (Немачка) [на пример: 4-6]. Допринос се састоји у томе што су радом који је проистекао из ове тезе дефинисани односи антропогене и нативне органске супстанце у загађеним речним и приобалним седиментима.

Фундаментални допринос ове тезе проистекао је и из дела који се односи на миграцију нафтног полутанта. Наиме, још почетком осамдесетих година прошлог века амерички научници W. K. Seifert и J. M. Moldowan (1981) [7] су у својим органско-геохемијским истраживањима показали да током миграције битумена од изворне до резервоарске стене у природним геолошким условима, на дубинама које се мере хиљадама метара, у току веома дугог геолошког времена, концентрација диастерана расте у односу на концентрације регуларних стерана, C₂₇-C₂₉, тако да се њихов релативни однос повећава. На сличан начин се понашају и изомери моно-, ди-, три- и тетраметилфенантрена у ароматичној фракцији током миграције битумена [8]. Овај феномен је доведен у везу са (гео)хроматографским раздвајањем нафте [9].

Резултати истраживања показују да би се овај миграциони феномен, који је тумачен са органско-геохемијског аспекта, могао довести у везу и са миграцијом нафтне загађујуће супстанце у условима који владају у животној средини.

1. Peters, K.E., Walters, C.C., Moldowan, J.M. (2005) *The Biomarker Guide, Vol. 2: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*. Cambridge University Press, Cambridge, pp. 483, 488, 499, 608, 612, 643, 645, 964.
2. Schwarzbauer, J., Jovančičević, B. (2015) *Fundamentals in Organic Geochemistry – Fossil Matter in the Geosphere*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 38-44, 75-77, 81-82.
3. Tissot, B.P., Welte, D.H. (1984) *Petroleum Formation and Occurrence, Second Ed.* Springer-Verlag, Heidelberg, pp. 69, 291.
4. Jovančičević, B., Tasić, Lj., Vujasinović, S., Matić, I., Malović, D., Pfenndt, P. (1996) A contribution to the elucidation of oil migration mechanisms through water-wet sediments: crushed rock environment as example. *Journal of the Serbian Chemical Society* **61**, 1025-1031.
5. Jovančičević, B., Vrvić, M., Schwarzbauer, J., Wehner, H., Scheeder, G., Vitorović, D. (2007) Organic-geochemical differentiation of petroleum-type pollutants and study of their fate in Danube alluvial sediments and corresponding water (Pančevo Oil Refinery, Serbia). *Water, Air and Soil Pollution* **183**, 225-238.
6. Schwarzbauer, J., Jovančičević, B. (2018) *Fundamentals in Organic Geochemistry – Organic Pollutants in the Geosphere*. Springer International Publishing, Cham, Switzerland, pp. 1-14, 41-46, 157-166.
7. Seifert, W.K., Moldowan, J.M. (1981) Paleoreconstruction by biological markers. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **45**, 783-794.
8. Golovko, A., Ivanov, V. (1999) Changes in triarene composition on the oil filtration through various minerals. 19th International Meeting on Organic Geochemistry, Istanbul, Turkey, September 6-10, 1999, Book of Abstracts, Tübitak, Istanbul, pp. 585-586.
9. Krooss, B.M., Brothers, L., Engel, M.H. (1991) Geochromatography in petroleum migration: a review. *Geological Society, London, Special Publications* **59**, 149-163.

Г) Објављени радови и саопштења која чине део дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у врхунском међународном часопису (M21), једном раду штампаном у часопису међународног значаја (M23), три саопштења штампана у изводу на скуповима међународног значаја (M34) и једно саопштење штампано у целини на скупу националног значаја (M63).

Рад у врхунском међународном часопису (M21)

1. Samelak, I., Balaban, M., Antić, M., Šolević Knudsen, T., Jovančićević, B. (2020) Geochromatographic migration of oil pollution from a heating plant to river sediments. *Environmental Chemistry Letters* **18**, 459-466 (<https://link.springer.com/article/10.1007/s10311-019-00937-2>).

(Environmental Sciences 28/265; IF₂₀₁₉ = 5,922).

Рад у међународном часопису (M23)

1. Samelak, I., Balaban, M., Vidović, N., Koljančić, N., Antić, M., Šolević Knudsen, T., Jovančićević, B. (2018) The application of alkane biological markers in the assessment of the origin of oil pollutants in the soil and recent river sediments (river Vrbas, Bosnia and Herzegovina). *Journal of the Serbian Chemical Society* **83**, 1167-1175 (<https://www.shd-pub.org.rs/index.php/JSCS/article/view/6819/677>).

(Chemistry, Multidisciplinary 140/172; IF₂₀₁₈ = 0,828).

Саопштења на научним скуповима међународног значаја штампана у изводу (M34)

1. Samelak, I., Balaban, M., Antić, M., Šolević Knudsen, T., Jovančićević, B. (2019) Identification and evaluation of changes and migration mechanisms of petroleum pollutant in the environment using the alkane fraction biological markers (river Vrbas, Bosnia and Herzegovina). YUCOMAT 2019, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2018, Programme and the Book of Abstracts, p. 141.

2. Jovančićević, B., Samelak, I., Balaban, M., Antić, M., Gajica, G., Šolević Knudsen, T. (2019) Identification and fate of petroleum type pollutant in the coastal sediments of the river Vrbas (Banja Luka, Bosnia and Herzegovina). 8th International Conference WATER FOR ALL, Osijek, Croatia, March 21-22, 2019, Book of Abstracts, p. 41.

3. Vidović, N., Samelak, I., Balaban, M., Antić, M., Šolević Knudsen, T., Jovančićević B. (2018) Biological markers of the petroleum alkane fraction as a forensic tool for determining the

presence of petroleum pollutants in the environment. YUCOMAT 2018, Herceg Novi, Montenegro, September 3-7, 2018, Programme and the Book of Abstracts, p. 124.

Саопштење на научном скупу националног значаја
штампано у целини (М63)

1. Koljančić, N., Samelak, I., Antić, M., Jovančićević, B., Balaban, M. (2018) Identifikacija organske supstance i analiza specifičnih biomarkera u uzorcima rijeke Vrbas metodom GC-MS. XII Savjetovanje hemičara, tehnologa i ekologa Republike Srpske, Teslić, Bosna i Hercegovina, 2-3. novembar, 2018, Zbornik radova, str. 19-26.

Д) Провера оригиналности докторске дисертације

Оригиналност докторске дисертације „**Органско-геохемијски приступ у идентификацији и праћењу судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука)**“, аутора Ивана В. Самелака, проверена је на начин прописан Правилником о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду (*Гласник Универзитета у Београду*, бр. 204/22.06.2018). Провера оригиналности докторске дисертације је урађена 03. септембра 2020. године. Помоћу програма “iThenticate”. Утврђено је да количина подударана текста износи **14 %** на бази 22314 речи, 163 преклапања из 69 извора. Од тога, 3 % преклапања нађено је са страницом ser.ihmbg.ac.rs на којој је похрањен рад проистекао из докторске дисертације: Samelak, I., Balaban, M., Antić, M., Šolević Knudsen, T., Jovančićević, B. (2020) Geochromatographic migration of oil pollution from a heating plant to river sediments. *Environmental Chemistry Letters*, 18, 459-466. Из истог разлога, 1 % преклапања нађено је са другим радом, такође проистеклим из докторске дисертације: Samelak, I., Balaban, M., Vidović, N., Koljančić, N., Antić, M., Šolević Knudsen, T., Jovančićević, B. (2018) The application of alkane biological markers in the assessment of the origin of oil pollutants in the soil and recent river sediments (river Vrbas, Bosnia and Herzegovina). *Journal of the Serbian Chemical Society* 83, 1167-1175. Ово је пре свега последица чињенице да су, разумљиво, у докторској дисертацији резултати приказани у идентичном облику, као и у радовима. Наведена преклапања су у сагласности са чланом 9. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду. Преклапање од 2 % је нађено са страницом helix.chem.bg.ac.rs, која се односи на податке доступне на интернет страници Универзитета у Београду - Хемијског факултета, углавном се односи на оштепознате податке, табеле, формуле и цитате у тексту. Преклапање од 1 % нађено је и са интернет страницом readgur.com које се односи на опште податке о реци Врбас и њеном

географском положају. Преклапања од по 1 % нађена су са страницама eteze.bg.ac.rs и cris.uns.ac.rs и она се углавном односе на насловну страну докторске дисертације, захвалницу, садржај и цитате. Преклапање са свим осталим изворима је мање од 1 %, и последица је цитата, библиографских података о коришћеној литератури, назива и скраћеница органских једињења и инструменталних техника, тј. тзв. општих места и појмова.

Извештај о провери оригиналности докторске дисертације прослеђен је свим члановима Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације. На основу извештаја о провери оригиналности докторске дисертације, Комисија сматра да је докторска дисертација Ивана В. Самелака оригинална, као и да су у потпуности поштована академска правила цитирања.

На основу изложеног, а у сагласности са чланом 8. став 2. Правилника о поступку провере оригиналности докторских дисертација које се бране на Универзитету у Београду, закључујемо да извештај указује на оригиналност докторске дисертације, те да се прописани поступак припреме за њену одбрану може наставити.

Б) Закључак

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације Ивана В. Самелака под насловом „**Органско-геохемијски приступ у идентификацији и праћењу судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука)**” закључила да је кандидат успешно одговорио на постављене задатке и циљеве који се односе на утврђивање присуства загађујућих супстанци нафтног типа у речним и приобалним седиментима (река Врбас, град Бања Лука), њеног удела у укупној органској супстанци, као и расветљавању начина миграције нафтног полутанта помоћу воде. Резултати истраживања проистекли из ове дисертације објављени су у једном раду у врхунском међународном часопису (M21; IF 5,922), једном раду објављеном у међународном часопису (M23; IF 0,828), као и у четири саопштења на научним скуповима (три M34 и једно M63).

Органско-геохемијска сазнања о пореклу, саставу и геолошкој историји нафте, као једног од најматурисанијих облика органске супстанце геосфере су успешно примењена у расветљавању судбине нафтног полутанта у животној средини. Одређен је удео нативне- и загађујуће органске супстанце нафтног порекла у речним и приобалним седиментима реке Врбас и дефинисан начин миграције нафтног полутанта у седиментним формацијама у животној средини помоћу воде.

На основу свега изложеног Комисија предлаже Наставно-научном већу Хемијског факултета Универзитета у Београду, да поднету докторску дисертацију Ивана В. Самелака под насловом „**Органско-геохемијски приступ у идентификацији и праћењу**

судбине загађујућих супстанци нафтног типа у речним седиментима на моделу реке Врбас (Бања Лука)” прихвати и одобри њену одбрану за стицање академског звања доктора хемијских наука.

У Београду, 07.09.2020.

Комисија:

Др Ксенија Стојановић, редовни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Др Горан Роглић, редовни професор
Универзитет у Београду, Хемијски факултет

Др Малиша Антић, редовни професор
Универзитет у Београду, Пољопривредни факултет

Др Татјана Шолевић Кнудсен, виши научни сарадник
Универзитет у Београду,
Институт за хемију, технологију и металургију

Др Милица Кашанин-Грубин, научни сарадник
Универзитет у Београду,
Институт за хемију, технологију и металургију