

Образац-3

УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ФАКУЛТЕТ:ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ



РЕПУБЛИКА СРПСКА
УНИВЕРЗИТЕТ У БАЊОЈ ЛУЦИ
ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
Број: 19-3366/16
Датум: 24.11.2016. год.
БАЊА ЛУКА

ИЗВЈЕШТАЈ
о оијени урађене докторске дисертације

І ПОДАЦИ О КОМИСИЈИ

На основу одлуке Научно-наставног вијећа Природно-математичког факултета бр. 19/3.2696/16 од 28.09.2016.год. именована је комисија за преглед, оијену и одбрану завршене докторске дисертације под називом „Специјација и екстракција тешких метала из земљишта сјеверозапада Републике Српске различитим хемијским методама” кандидата мр Дијане Михајловић у следећем саставу:

1. Др Саша Зељковић, ванредни професор, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија, Природно-математички факултет Универзитета у Бањој Луци, предсједник;
2. Др Вако Бојанић, редовни професор, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија и Органска хемија, Пољопривредни факултет Универзитета у Бањој Луци, ментор, члан;
3. Др Светлана Антић-Младеновић, ванредни професор, ужа научна област АгроХемија, Пољопривредни факултет Универзитета у Београду, ментор, члан;
4. Др Зора Леви, ванредни професор, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија, Технолошки факултет Универзитета у Бањој Луци, члан.

1) Навести датум и орган који је именовао комисију:

2) Навести састав комисије са назнаком имена и презимена сваког члана, научно-наставног звања, назива ужне научне области за коју је изабран у звање и назива универзитета/факултета/института на којем је члан комисије запослен.

ІІ ПОДАЦИ О КАНДИДАТУ

Име, име једног родитеља, презиме: Дијана (Боро Новковић) Михајловић

Датум рођења, општина, држава: 23.05.1977. година, Бања Лука, Босна и Херцеговина

Назив универзитета и факултета и назив студијског програма академских студија II циклуса, односно послиједипломских магистарских студија и стечено стручно/научно звање:

Универзитет у Бањој Луци, Технолошки факултет, Одсјек опште и примјењене хемије, магистар хемијских наука из области опште и примјењене хемије;

Факултет, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране магистарског рада:
Технолошки факултет, "Дистрибуција и хемија тешких метала у земљиштима"

ријечне долине Врбаса", област хемијских наука, 25.12.2017.

*Научна област из које је стечено научно звање магистра наука/академско звање мастера:
општа и примјењена хемија*

Година уписа на докторске студије и назив студијског програма:

Теза је пријављена 2013. године у складу са одредбама Закона о Универзитету.

- 1) Име, име јеоног родитеља, презиме;
- 2) Датум рођења, општина, држава;
- 3) Назив универзитета и факултета и назив студијског програма академских студија II циклуса, односно послиједипломских магистарских студија и стечено стручно/научно звање;
- 4) Факултет, назив магистарске тезе, научна област и датум одбране магистарског рада;
- 5) Научна област из које је стечено научно звање магистра наука/академско звање мастера;
- 6) Година уписа на докторске студије и назив студијског програма.

III УВОДНИ ДИО ОЦЈЕНЕ ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ

Наслов докторске дисертације:

Специјација и екстракција тешких метала из земљишта сјеверозапада Републике Српске различитим хемијским методама

Вријеме и орган који је прихватио тему докторске дисертације:

Сенат Универзитета у Бањој Луци је 25.06.2013. године (одлука бр. 02/04-3.1875-47/13 дао сагласност на одлуку вијећа Природно-математичког факултета бр. 193.1636/13 од 18.06.2103. године о усвајању Извјештаја Комисије за оцјену подобности теме и услова кандидата за њену израду.

Докторска теза под називом „Специјација и екстракција тешких метала из земљишта сјеверозапада Републике Српске различитим хемијским методама” је написана на 241 страници А4 формата и садржи сљедећа поглавља: 1. Увод (стр.1-4), 2. Преглед литературе (стр. 5-70), 3. Материјал и методе рада (стр.71-82), 4. Резултати и дискусија (стр.83-170), 5. Закључак (стр.171-178), 6. Литература (стр.179-195) и Прилог. Поглавља Преглед литературе, Материјал и методе рада и Резултати и дискусија садрже више потпоглавља. У Прилогу су табеларно представљени детаљни описи локација узорковања земљишта, резултати проведених хемијских анализа и прорачуна значајних за дискусију резултата. Дисертација садржи 5 слика, 72 графика и 50 табела. У раду је цитирано 268 литературних извора.

- 1) Наслов докторске дисертације;
- 2) Вријеме и орган који је прихватио тему докторске дисертације;
- 3) Садржај докторске дисертације са страницама;
- 4) Истаци основне податке о докторској дисертацији: обим, број табела, слика, шема, графика, број цитираних литература и навести поглавља.

IV УВОД И ПРЕГЛЕД ЛИТЕРАТУРЕ

У Уводу дисертације наводи се да је одређивање садржаја тешких метала у земљишту значајно како са еколошког, тако и са аспекта плодности земљишта и обезбеђивања производње квалитетне и здраве хране. Почетак проучавања хемије тешких метала у земљишту на одређеној локацији подразумјева одређивање њихових укупних и приступачних садржаја, што се у свијету и код нас проводи различитим екстракционим поступцима. За потребе исцрпније анализе потребно је одредити специјацију, тј. заступљеност метала у различитим хемијским формама (фракцијама) у земљишту, што се изводи применом неке од прихваћених процедура секвенцијалне, односно фракционе екстракције. Земљиште представља

сложен и захтјеван медијум са становишта провођења квантитативних хемијских анализа, што је један од главних разлога зашто до данас нису дефинисане универзалне методе хемијске екстракције којима се могу одредити садржаји тешких метала у земљиштима различитих хемијских и физичких карактеристика. Због тога се отвара потреба за истраживањем у смислу одређивања најпогоднијих метода хемијске екстракције земљишта на одређеном подручју.

Претходна истраживања указала су на постојање високих садржаја тешких метала, прије свега никла, у појединим земљиштима сјеверозападног дијела Републике Српске, а самим тим и на потенцијално висок ризик од њиховог негативног дјеловања у животној средини. Имајући то у виду, истраживање спроведено у овој дисертацији и по броју испитиваних локација и по одабиру метода испитивања даје многобројна нова сазнања и значајан допринос систематичном утврђивању прецизних чињеница о укупним и приступачним количинама тешких метала у земљиштима сјеверозападног дијела Републике Српске, те утврђивању хемијских метода које могу да се примјене за адекватну процјену њихове мобилности и потенцијалне приступачности, као и нова сазнања у погледу нивоа потенцијалног ризика од трансфера метала из земљишта у друге дијелове животне средине (гајене биљке, подземне и надземне воде, ланац исхране). Нова сазнања која проистичу из ове дисертације и њихови и теоријски и практични допринос наведеној проблематици постигнута су кроз реализацију неколико циљева: 1. одређивање укупних садржаја тешких метала: Cu, Zn, Ni и Pb; 2. одређивање приступачних садржаја метала који биљке могу да усвоје и који се потенцијално укључују у ланац исхране и животну средину, 3. одређивање заступљености метала у различitim хемијским облицима (фракцијама) у земљишту, 4. одређивање утицаја основних својстава земљишта на садржај метала у одређеним хемијским облицима у земљишту, а тиме и на њихову директну и потенцијалну приступачност, 5. одређивање ефикасности различитих екстракционих средстава за издавање тешких метала из земљишта формираних на матичним супстратима различитог геолошког поријекла и са различитим укупним садржајима тешких метала.

Поглавље **Преглед литературе** се састоји од неколико потпоглавља у којима је кандидат прегледно приказао досадашња сазнања из области хемије тешких метала у земљишту и то на начин који у потпуности уводи читаоца у испитивану проблематику, а представља и веома добру основу за тумачење и дискусију резултата који су у току истраживања добијени, као и за постављање исправних, научно заснованих, закључака.

У прва два потпоглавља Прегледа литературе дефинисана су основна својства и опште карактеристике земљишта и испитиваних тешких метала: бакра (Cu), цinka (Zn), никла (Ni) и олова (Pb) значајна са аспекта овог истраживања. При том су детаљно описаны извори тешких метала у земљишту, који се с обзиром на поријекло дијеле на природне (геохемијске) и антропогене, као и утицај поријекла на понашање и приступачност метала. Наглашено је да су приступачност метала за биљке и њихово укључивање у ланац исхране најчешће интензивнији у земљиштима загајеним металима из антропогених извора.

У наставку је детаљно појашњена специјација тешких метала и дат је преглед различитих начина изражавања садржаја тешких метала у земљишту, чије се утврђене концентрације, екстраховане одређеним аналитичким поступком и измјерене одређеном методом квантитативне хемијске анализе, изражавају као: укупни и приступачни садржаји, као и садржаји у појединим хемијским фракцијама

земљишта. Специјација тешких метала у земљишту представља њихову дистрибуција између различитих форми у чврстој и течној фази земљишта. Терминолошки се поистовијењује са фракционисањем, тј. прерасподјелом метала међу одређеним хемијским формама (фракцијама), тако да, са аналитичког аспекта, представља различите аналитичке поступке и методе одређивања садржаја метала у појединим хемијским облицима (фракцијама) у којима су они присутни у земљишту.

Основа одређивања садржаја метала у појединим хемијским фракцијама земљишта, тј. њихове хемијске специјације (секвенцијалне или фракционе екстракције) је генерални концепт који полази од претпоставке да у земљишту постоје следеће фракције (хемијске форме) метала: 1. водно-растворљиви и размјењиво адсорбовани метали, 2. специфично адсорбовани и метали везани за карбонате, 3. метали оклудовани на оксидима мангана и гвожђа, 4. метали везани за органску материју и 5. метали структурно везани у силикатима. Посматрано са становишта мобилности и приступачности за биљке, те тако и укључивања у ланац исхране, метали су најчешће везани у првобитним асоцијацијама оксида, сулфида и силиката и они представљају онај дио укупног садржаја који је биљкама неприступачан. Са друге стране, измјењиво-адсорбовани и метали присутни у земљишном раствору су најслабије хемијски везани и као такви су најмобилнији и најприступачнији за биљке. Између сасвим неприступачних и директно приступачних облика налази се велика група једињења (карбонати, оксиди, органски комплекси) који представљају потенцијално приступачне облике ових елемената у земљишту. Овај дио метала потенцијално може да постане приступачан приликом промјене услова средине, као што су реакција земљишта или редокс-потенцијал. Садржај (појављивање) одређеног метала у наведеним хемијским облицима у појединим фазама земљишта зависи од његовог поријекла, његових физичких и хемијских карактеристика, те карактера и интензитета различитих педогенетских процеса у земљишту.

У даљем дијелу Прегледа литературе представљени су просјечни укупни садржаји Cu, Zn, Ni и Pb за свјетска земљишта, као и максимално дозвољене вриједности укупних садржаја ових елемената за незагађена земљишта. Поред тога, кандидат наводи и објашњава дистрибуцију метала у земљишном профилу, што је један од начина за препознавање загађености земљишта тешким металима из антропогених извора. Утврђено је да се садржај метала из антропогених извора најчешће смањује са повећањем дубине земљишта, поготово у тренутку скоријег загађења када педогенетски процеси нису трајали дововољно дugo да дође до редистрибуције метала унутар профила. Затим су дефинисани термини приступачност и потенцијална приступачност метала у земљишту. Како је приступачност метала одређена њиховим облицима веза и хемијским понашањем у земљишту, а што се налази под директним утицајем својства земљишта, посебна пажња је посвећена ефектима оних својстава чији је утицај на укупне и приступачне садржаје тешких метала у земљишту најизраженији, а то су: реакција земљишта, садржај органске материје, садржај глине и капацитет за адсорзију катјона (СЕС). При томе се наводи да је приступачност свих проучаваних метала виша у земљиштима киселе реакције и/или ниског СЕС-а, него у земљиштима супротних карактеристика.

У овом дијелу рада су потом детаљно описане и методе које се данас користе за процјену загађености земљишта тешким металима, као и критеријуми за карактеризацију загађености земљишта, са акцентом на оним методама које су примјењене у овом истраживању (законска регулатива, дистрибуција у профилу, међусобни односи истог и различитих метала у профилу земљишта, дистрибуциони

кофицијент (Kd) метала и фактор ризика (RAC /eng. *Risk Assessment Code*).

У посебном дијелу Прегледа литературе дате су методе хемијске екстракције тешких метала из земљишта које се примјењују ради одређивања њихових укупних, приступачних и садржаја у појединим хемијским формама (фракцијама). При томе је јасно истакнуто у које сврхе и са којим циљем се примјењује нека од метода екстракције, описаны су механизми екстракције (хемијске реакције приликом контакта земљишта са екстракционим средством), а исцрпно су наведене и предности и недостаци приказаних метода. Прво су описане методе за разарање земљишта у циљу одређивања укупних и псеудо-укупних садржаја метала, које се најчешће заснивају на разарању мокрим путем, односно на киселинској дигестији, примјеном различитих минералних киселина (HF , HNO_3 са или без додатка H_2O_2 , HCl , H_2SO_4) или њихових смјеса, од којих је најпознатија златотопка ($\text{HCl}+\text{HNO}_3$, v/v 3:1). Потом је дат преглед метода појединачне екстракције (селективне екстракције) које се данас користе у свијету и код нас, као брзе и једноставне методе за добијање информација о приступачности метала и процјену њиховог утицаја на животну средину. Као појединачни реагенси, различитих концентрација и pH вриједности, данас се, најчешће, користе пуферовани и непуферовани раствори соли (CaCl_2 , NaNO_3 , NH_4NO_3 , NH_4OAc), хелатни агенси (DTPA и EDTA) и разблажени раствори киселина (HNO_3 , HCl , HOAc). Наводи се да, у зависности од екстракционог средства, садржаја и поријекла метала у земљишту и хемијских карактеристика земљишта, појединачни реагенси екстрактују неколико десетина до мање од 1% од укупног садржаја одређеног метала у земљишту. При томе, екстракциона моћ појединачних реагенса, најчешће, опада у низу $\text{EDTA} > \text{DTPA} > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{CaCl}_2 > \text{NaNO}_3$.

На крају је дат преглед метода секвенцијалне, односно фракционе екстракције (хемијска специјација) метала из земљишта које подразумијевају третман једног узорка реагенсima различите ефикасности екстракције, почев од најслабијег до најјачег, при чему се сваки од наредних корака (фаза) екстракције проводи кориштењем фракције заостале из претходне екстракције. Истакнуто је да се ови аналитички поступци примјењују у циљу добијања јаснијих и потпунијих информација о мјестима везивања тешких метала у земљишту и о јачини тих веза, што омогућава сагледавање поријекла, приступачности и потенцијалне приступачности метала. Осим тога, јасно су наведене све предности и недостаци појединачних шема фракционе екстракције које се примјењују у свијету, односно предности и недостаци појединачних селективних екстракционих средстава из тих шема, као и предности резултата добијених фракционом екстракцијом у односу на појединачне екстракције за одређивање било укупних било приступачних садржаја тешких метала у земљишту.

- 1) Јукратко истакни разлог због којих су истраживања предузета и представити проблем, предмет, циљеве и хипотезе;
- 2) На основу прегледа литературе сажето приказати резултате претходних истраживања у вези проблема који је истраживан (водите рачуна да обухватају и најзначајнија сазнава из те области код нас и у свијету);
- 3) Навести допринос тезе у решавању изучаваног предмета истраживања;
- 4) Навести очекиване научне и прагматичне доприносе дисертације.

В МАТЕРИЈАЛ И МЕТОД РАДА

У првом дијелу поглавља **Материјал и методе рада** наводи се да је истраживање спроведено у три дијела. *Први (прелиминарни)* дио се односи на одређивање укупних садржаја тешких метала: Cu, Zn, Ni и Pb у земљишту, у циљу утврђивања њихове вертикалне дистрибуције у испитиваним земљиштима, као и на одређивање основних хемијских својстава земљишта која директно или индиректно утичу на садржај и хемију тешких метала у земљишту (реакција земљишта, садржај карбоната, садржај органске материје, капацитет адсорпције катјона/СЕС). На основу резултата овог дијела истраживања извршено је груписање земљишта испитиваног подручја према садржају метала и хемијским својствима, што је послужило као основа за одабир узорака за наредну фазу рада. У *другом дијелу истраживања* испитана је ефикасност различитих екстракционих средстава и поступака за екстракцију испитиваних елемената (Cu, Zn, Ni и Pb) из њихових приступачних или потенцијално приступачних облика налажења у земљишту. У *трећем дијелу истраживања* одређивана је заступљеност метала (Cu, Zn, Ni и Pb) у различitim хемијским фракцијама, тј. проведена је хемијска специјација (секвенцијална екстракција) метала у одабраним узорцима земљишта који су били укључени у прву и другу фазу рада, а у циљу потпунијег дефинисања облика њиховог везивања у чврстој фази земљишта, а тиме и приступачности, потенцијалне приступачности, мобилности и процјене њихових доминантних извора на испитиваном подручју.

Истраживањем у овом раду су обухваћена земљишта са подручја сјеверозапада Републике Српске, које се протеже од ријеке Уне и Саве на сјеверу до обода унутрашњих Динарида на југу и средњег тока ријеке Босне на истоку. С обзиром на физичко-географске карактеристике испитивано подручје је подијељено на три геоморфолошке цјелине: 1. низијски терени и заравни, 2. брежуљкасто-заталасани терени и 3. брдско-планинско подручје. У посебном потпоглављу су наведени основни геопедолошки подаци о издвојеним геоморфолошким цјелинама на испитиваном подручју, који су битни за обраду и дискусију резултата проведених хемијских анализа.

У наставку је, у посебним потпоглављима, детаљно описан начин и методологија узорковања и припреме земљишта за хемијске анализе, као и аналитичке методе истраживања, које су обухватиле одређивање основних својстава земљишта и одређивање укупних, приступачних и садржаја тешких метала (Cu, Zn, Ni и Pb) у појединим хемијским формама у земљишту.

На испитиваном подручју одабрано је 29 локалитета, при чему је на сваком од њих одабрано 5 микролокација, по принципу квадрата површине цца. $5\text{-}10 \text{ km}^2$, на којима је извршено узорковање земљишта, чиме је осигурана репрезентативност узорака и добијених резултата. На свакој микролокацији су узета два просјечна, збирна узорака из два слоја (дубине): површинског, ораничног (0-25 cm) и подораничног (25-50 cm). Сваки просјечан, збирни узорак формиран је од више појединачних (цца. 10) узорака из одређеног слоја (дубине).

Узорци земљишта су осушени на ваздуху, уситњени у авану и просијани до величине честица $<2 \text{ mm}$. У склопу *првог, прелиминарног дијела истраживања*, у уситњеним и ваздушно сувим узорцима земљишта (укупно 288 узорака, са 144 микролокалитета) одређена су основна хемијска својства земљишта која директно

или индиректно утичу на садржај и хемију тешких метала у земљишту:

1. реакција земљишта, односно pH-вриједност је одређена потенциометријски са комбинованим pH-електродом у суспензији са дејонизованом водом (*активна киселост*) и раствором KCl концентрације $1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ (*измјењива киселост*) при односу земља: раствор = 1: 2,5,
2. садржај карбоната одређен је волуметријски, методом по Шајблеру (ÖNORM, 1999),
3. садржај органске материје одређен је дихроматном методом по Тјурину (Tjurin, 1951), а остатак оксидационог средства спектрофотометријски на UV/VIS спектрофотометру,
4. капацитет апсорпције катијона (CEC) одређен је раствором NH_4OAc , концентрације $c= 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ и $\text{pH}=7$ (Chapman, 1965).

Укупни садржаји никла, цинка, бакра и олова у испитиваним земљиштима одређени су методом атомске апсорпционе спектрофотометрије (AAC), након разарања узорка киселинском дигестијом са азотном киселином уз додатак 33% водоник-пероксида (Krishnamurty et al. 1976; US EPA 3050B, 1996). Дат је детаљан опис поступка дигестије, концентрације стандарних раствора, као и оперативни услови рада атомског апсорпционог спектрофотометра.

У другом дијелу истраживања, у одабраним узорцима земљишта (64 узорка са 32 микролокалитета, из 2 слоја/дубине) одређени су приступачни садржаји метала, такође AAC методом, након извршених екстракција примјеном три појединачна екстракциона реагенса:

1. непуферни раствор амонијевог-нитрата (NH_4NO_3), $c= 1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ (DIN 19730, 1993),
2. непуферни раствор калцијум-хлорида (CaCl_2), $c= 0,1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ (Houba et al., 1990) и
3. раствором диетилентетраамино-сирћетне киселине (DPTA), $c=0,005 \text{ mol}/\text{dm}^3$ (Lindsay and Norwel, 1978).

За сваку од наведених појединачних екстракција дат је детаљан опис односа земљиште/раствор, времена контакта, услова екстракције и поступка филтрирања.

У склопу трећег дијела истраживања проведена секвенцијална или фракциона екстракција према модификованој BCR- процедуре (Rauret et al., 1999) и то на 30 узорака земљишта (са 15 микролокалитета из два слоја/дубине) одабраних на основу поријекла и укупног садржаја метала, реакције земљишта и приступачног садржаја метала (повишен приступачни садржај). Ова процедура обухвата три фазе екстракције:

1. фаза – екстракција водно-расторљивих и измјењиво-адсорбованих металима: екстракција размјењиве и у киселинама расторљиве фракције метала раствором HOAc , $c= 0,11 \text{ mol}/\text{dm}^3$,
2. фаза – екстракција метала из редукујуће фракције (метали везани за оксиде мангана и гвожђа): екстракција метала ослобођених након редукције оксида мангана и гвожђа раствором хидроксил-амин хлорида, $c= 0,5 \text{ mol}/\text{dm}^3$ и $\text{pH}=7$,
3. фаза – екстракција метала из оксидујуће фракције (метали везани у органској материји): екстракција метала који се ослобађају након оксидације органске материје дигестијом уз H_2O_2 , $c=8,8 \text{ mol}/\text{dm}^3$ при температури од $85\pm2^\circ\text{C}$ и екстракцијом ослобођених метала раствором NH_4OAc , $c=1 \text{ mol}/\text{dm}^3$ и $\text{pH}=2$.

У добијеним екстрактима, садржаја метала (Cu, Zn, Ni и Pb) одређен је AAC методом. Садржај метала у четвртој резидуалној фракцији секвенцијалне

(фракционе) екстракције одређен је из разлике утврђеног укупног садржаја метала и суме садржаја метала у прве три фракције секвенцијалне екстракције.

Поступак секвенцијалне екстракције описан је детаљно и јасно, на начин који омогућава потпуну поновљивост примјењене процедуре.

У посљедњем потпоглављу Материјала и метода рада детаљно је описана статистичка обрада резултата добијених у експерименталном дијелу истраживања и то примјеном програмског пакета *Microsoft Excell* и адекватних статистичких програма (*Statistica 8*, *SPSS Statistics 17.0*). Примјењена статистичка обрада је адекватна за оцјену поузданости добијених резултата испитивања, испуњавање циља истраживања и постављање исправних закључака.

Избор локалитета и узорака земљишта за испитивање, као и примјењени аналитички поступци су савремени, адекватни и довољни за постизање циља истраживања у овој дисертацији, као и тачности и поузданости добијених резултата и изведених закључака. Материјал који је предмет ове дисертације, као и описани и спроведено аналитички поступци у потпуности одговарају плану истраживања из пријаве докторске тезе.

- 1) Објасните материјал који је обрађиван, критеријуме који су узети у обзир за избор материјала;
- 2) Дати кратак увид у примјењене методе истраживања при чemu је вајсно описаны сљедеће:
 1. Да ли су примјењене методе истраживања адекватне, довољно тачне и савремене, имајући у виду достигнућа на том пољу у светским нивоима;
 2. Да ли је дошло до промјене у односу на план истраживања који је дат приликом пријаве докторске тезе, ако јесте заштито;
 3. Да ли испитивани параметри дају довољно елемената или је требало испитивати још неке, за поуздано истраживање;
 4. Да ли је статистичка обрада података адекватна.

VI РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИ ДОПРИНОС ИСТРАЖИВАЊА

У поглављу **Резултати и дискусија** су приказани резултати експерименталног рада у одвојеним потпоглављима, истим редосlijедом који је примјењен у Прегледу литературе, при чemu је кандидат све резултате приказао јасно, а у обради и дискусији резултата успјешно користио проучене литературне изворе.

Основна својства земљишта. Испитивањима у овом раду утврђено је да су испитивана земљишта сјеверозапада Републике Српске врло хетерогена у погледу основних хемијских својстава (реакција земљишта, садржај органске материје, капацитет адсорпције катјона) која директно утичу на хемијско понашање и мобилност тешких метала у земљишту, а преко тога, индиректно, и на њихову судбину у животној средини. Удијајако киселих ($\text{pH}_{\text{KCl}} < 4,5$) и киселих ($\text{pH}_{\text{KCl}} = 4,5-6,0$) земљишта, у којима се, према томе, може очекивати већа мобилност и приступачност тешких метала, него у земљиштима неутралне реакције, релативно је висок у све три испитиване геоморфолошке цјелине (68% испитиваних земљишта у области брежуљкасто-заталасаних терена, 69% у брдско-планинским теренима и 49% у низијским теренима и заравнима).

Укупни садржаји тешких метала. Хетерогеност испитиваних земљишта испољена је и у погледу укупних садржаја тешких метала, који варирају у широком интервалу и у слоју 0-25 cm (7,7-76,3 mg Cu/kg, 31,3-170,3 mg Zn /kg, 18,10-398,90 mg Ni/kg и 13,60-100,80 mg Pb/kg) и у слоју 25-50 cm (9,0-72,5 mg Cu/kg, 30,20-260,80 mg Zn /kg, 16,30-376,90 mg Ni/kg и 10,20-120,90 mg Pb/kg). Најзначајнији резултат из овог дијела истраживања односи се на утврђене високе садржаје укупног никла, који је виши од максимално дозвољене вриједности за незагађена земљишта (50 mg Ni/kg) у 62,85% од укупног броја испитиваних земљишта. Посматрано по геоморфолошким

цијелинама, удио узорка са укупним садржајем Ni вишим од максимално дозвољеног у области низијских терена и заравни износи 77,86%, у области брдско-планинских терена 53,45%, а у области брежуљкасто-заталасаних терена 45,56%. Укупни садржај цинка виши је од граничне вриједности за незагађена земљишта (100 mg Zn/kg) у 12,85% од укупног броја испитиваних земљишта (у области низијских терена и заравни у 22,86%, у области брдско-планинских терена у 5,17% и у области брежуљкасто-заталасаних терена у 2,22% испитаних земљишта). Насупрот томе, укупни садржаји бакра и олова су, генерално, нижи од максимално дозвољених садржаја за незагађена земљишта (60 mg Cu/kg, 100 mg Pb/kg), са изузетком неколико појединачних узорка у областима низијских и брежуљкасто-заталасаних терена са вишим садржајима Cu и у областима низијских и брдско-планинских терена са вишим садржајима Pb.

Посматрано по геоморфолошким областима, установљено је да се просјечни укупни садржаји одређиваних елемената разликују у појединим цјелинама. Главни разлог за то су карактеристике и специфичност матичног супстрата на којем су се формирали доминантни типови земљишта у пomenутим цјелинама. Просјечни укупни садржај никла у земљиштима смањује се са повећањем надморске висине терена. Најнижи просјечан садржај Ni је установљен у највишој области, тј. у брдско-планинским теренима, где су се различити типови земљишта (калкокамбисоли, калкомеланосоли и њихови мозаици са другим земљиштима) формирали на кречњачко-доломитним стијенама које нису природни депо никла. Насупрот томе, највише просјечне вриједности укупног садржаја Ni установљене су у области низијских терена и заравни, где су доминантно заступљена генетски најмлађа алувијална земљишта (флувисоли). Локалитети на којима су у овој области установљени повишени укупни садржаји Ni (2-8 пута виши од дозвољеног максимума) су углавном смјештени на ушћу већих ријека (Босна, Брбас, Укрина) и околним плавним зонама. Повишен садржај Ni у овим земљиштима је посљедица дугогодишњег процеса спирања и таложења различитог материјала којег вода доноси из средишњег и горњег дијела водотока, где ријеке противу изнад лежишта стијена и минерала који су природни носиоци никла (серпентинити и периодотити). У области брежуљкасто-заталасаних терена повишени садржаји Ni су установљени на локалитетима где су заступљена земљишта формирана на ултрабазним и базним магматским и метаморфним стијенама (камбисоли и калцисоли), које су најзначајнији природни депо никла.

Просјечни укупни садржаји Zn су доста уједначені у областима низијских и брдско-планинских терена, док су у области брежуљкасто-заталасаних терена знатно нижи. Укупни садржаји Zn, виши од дозвољеног максимума (100 mg Zn/kg) су на цјелокупном подручју истраживања установљени на локацијама где су, такође, повишени и садржаји осталих елемената, што је највјероватније посљедица њиховог поријекла из истих извора. Укупни садржаји Cu су у просјеку релативно уједначені у свим геоморфолошким цјелинама на истраживаном подручју, с тим да су у области брежуљкасто-заталасаних терена нешто нижи него у друге дјеље цјелине. Са друге стране, за разлику од никла, цинка и бакра, олово је најзаступљеније у области брдско-планинских терена, а најмање заступљено у области брежуљкасто-заталасаних терена. Виши просјечни садржај Pb у брдско-планинској области вјероватно је посљедица специфичне генезе доминантних типова земљишта, мада се не могу искључити ни антропогени извори.

Анализом утврђених садржаја тешких метала примјеном различитих метода за процјену ризика (дистрибуција у профилу, међусобни односи истог и различитих метала у профилу земљишта) установљено је да је вертикална дистрибуција Ni, Cu и

Образац -3

Zn хомогена, што указује да се поријекло ових елемената на испитиваном подручју првенствено може везати за природне, геохемијске изворе и да њихови високи укупни садржаји не представљају високе ризике од њиховог трансфера у друге дијелове животне средине. Истом анализом утврђено је да су, поред доминације природних, геохемијских извора, присутни и одређени антропогени утицаји на садржаје Zn и Pb у испитиваним земљиштима, па се, на испитиваном подручју, може очекивати већа приступачност ова два елемента, у поређењу са Ni и Cu.

Приступачни садржаји тешких метала. Појединачним екстракцијама Ni, Zn, Cu и Pb у испитиваним земљиштима добијени су резултати на основу којих су произашле бројне констатације значајне за пројењену утицаја садржаја метала у земљишту на њихову мобилност и приступачност. Један од значајнијих резултата овог дијела истраживања добијен је након екстракције метала раствором NH_4NO_3 , по DIN методи, за коју су дате граничне вриједности безбједних садржаја. У добијеним екстрактима свих испитиваних земљишта установљени су садржаји Ni, Zn, Cu и Pb нижи од граничних вриједности прописаних DIN-стандардом (1,5 mg Ni/kg, 2 mg Zn/kg, 1 mg Cu/kg и 0,1 mg Pb/kg), што указује да на испитиваном подручју не треба очекивати изражену појаву негативних ефектата ових елемената по животну средину.

Поред тога, након екстракције DTPA раствором, на основу које се пројењује обезбијеђеност земљишта неопходним микроелементима, установљено да су испитивана земљишта у просјеку високо или веома високо обезбијеђена бакром и средње обезбијеђена цинком. То указује да у испитиваним земљиштима постоје повољни услови за гајење биљка са аспекта приступачности ових микроелемената.

И поред значајног удјела узорака са укупним садржајима Ni и Zn вишим од дозвољеног максимума за незагађена земљишта, утврђени приступачни садржаји ова два елемента указују на низак ниво њихове приступачности и мобилности у испитиваним земљиштима. Раствором DTPA је у просјеку издвојено 2,20%, раствором CaCl_2 0,78%, а раствором NH_4NO_3 0,62% од укупног никла из земљишта, док је релативно просјечно учешће приступачног Zn екстрагованог са DTPA 1,16%, са NH_4NO_3 0,44% и са CaCl_2 0,38 % од његовог просјечног укупног садржаја. Са друге стране, за Cu и Pb, чији су укупни садржаји у испитиваним земљиштима нижи од максимално дозвољеног садржаја за незагађена земљишта, установљени су виши приступачни садржаји него за Ni и Zn. DTPA екстракцијом је, у просјеку, издвојено 10,89% укупног Cu из земљишта, са NH_4NO_3 0,41%, а са CaCl_2 0,30%, док је просјечни релативни удјо Pb екстрагован са DTPA 7,44% од укупног садржаја. Приступачни садржаји Pb, издвојени из земљишта са друга два екстракционна реагенса (NH_4NO_3 и CaCl_2) су нижи од 0,01 mg/kg, што је лимит детекције методе атомске апсорбиционе спектрофотометрије примјењене за очитавање садржаја метала у добијеним екстрактима.

Резултати истраживања указују на вишу екстракциону способност DTPA у односу на друга два реагенса, што је посљедица различитих механизама дјеловања поменутих екстракционих средстава. Екстракцијом метала DTPA раствором из земљишта се издвајају слободни метални јони, те дио измјењиво-адсорбованих и јона везаних у лакорастворљивим једињењима, као и у органској материји земљишта. Насупрот томе, NH_4NO_3 и CaCl_2 екстрагују из земљишта само металне јоне присутне у земљишном раствору и измјењиво-адсорбоване јоне. Утврђене ефикасности екстракције примјењених појединачних екстракционих средстава за различите елементе су у потпуности у складу са претходно објављеним резултатима бројних истраживања широм света. Такође, утврђене релативне вриједности

одговарају удјелу приступачних у укупним садржајима метала које су претходно објављене, углавном, за незагађена земљишта.

Установљене просјечне вриједности коефицијената дистрибуције (K_d) указују да се у испитиваним земљиштима не може очекивати интензивнији трансфер Ni, Zn и Cu ка гајеним биљкама (и/или микроорганизмима, као и подземним и надземним водама) и самим тим ни негативни ефекти по животну средину. С обзиром на веома ниске концентрације Pb екстражоване са NH_4NO_3 и CaCl_2 није било могуће прорачунати коефицијенте дистрибуције за овај елемент. На основу прорачунате вриједности K_d за исте реагенсе (NH_4NO_3 и CaCl_2) уочава се да моћ задржавања (сорпције) метала у испитиваним земљиштима опада у сљедећем низу: $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$, што је потврдило редосlijед опадања мобилности и приступачности истих елемената ($\text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$) утврђен у овој дисертацији. Генерално се може констатовати да су највише приступачне вредности свих испитиваних елемената, без обзира на примјењено екстракционо средство, утврђене на земљиштима киселе реакције и ниског капацитета за адсорпцију катјона, што је и било очекивано имајући у виду резултате других аутора који су проучавали утицај својства земљишта на приступачност тешких метала. Истовремено, ови резултати представљају значајну основу и указују на предмет и правац будућих истраживања трансфера метала у друге дијелове животне средине, прије свега, њихово усвајање од стране гајених биљака на локалитетима где је констатован повећан ризик.

Поред тога, у испитиваним земљиштима је установљена изражена међусобна зависност између приступачног садржаја Cu одређеног са DTPA и NH_4NO_3 (статистички високо значајна корелација $r=0,86^{**}$ у ораничном и $r=0,81^{**}$ у подораничном слоју), што указује на могућност примјене екстракције са DTPA, не само за процјену обезбеђености земљишта са приступачним садржајима Cu, већ и за одређивање граничне концентрације приступачног Cu за незагађена земљишта. Једначина линеарне регресије између приступачних садржаја Cu екстражованих са ова два реагенса указује да се при концентрацији Cu екстражованој са DTPA која износи 21,51 mg Cu/kg или више могу очекивати штетни ефекти са аспекта садржаја овог елемента у животној средини. Ову констатацију је потребно додатно истражити, јер у испитиваним узорцима земљишта нису нађени садржаји Cu виши од 1 mg/kg, колико износи гранична вриједност по DIN-стандарду. На тај начин би се даљим истраживањима установило да ли се линеарна зависност између приступачних садржаја Cu одређених са DTPA и DIN-методом задржава и при вишим концентрацијама. Потенцијалне граничне вредности би могле да се одреде за земљишта која се разликују како по укупном садржају метала, тако и по основним хемијским својствима, а верификација ових граничних вриједности морала би да се оцјени усвајањем метала од стране гајених биљака и реакцијом биљака на усвојене количине метала, што отвара широку област даљих истраживања.

Специјација (секвенцијална екстракција). Резултати специјација (секвенцијалних екстракција) указују да је у испитиваним земљиштима присутна дистрибуција Ni, Zn, Cu и Pb по хемијским формама карактеристична за незагађена земљишта. Прије свега, испитивани елементи су највише заступљени у хемијски инертој, резидуалној фракцији, која се састоји из примарних и секундарних минерала, тешко растворљивих оксида и сулфида, односно доминантно се налазе у оном делу чврсте фазе земљишта који је хемијски стабилан и биолошки инактиван, што је основна карактеристика незагађених земљишта. Доминантан утицај природних, геохемијских извора метала на испитиваном подручју потврђен је и порастом садржаја испитиваних елемената у резидуалној фракцији са повећањем дубине земљишта.

Просјечни релативни удијели Ni, Zn и Cu у резидуалној фракцији су у оба слоја испитиваних земљишта виши од 70%, при чему је у резидуалној фракцији најзаступљенији Zn, потом Ni и на крају Cu. За разлику од претходно наведених елемента, просјечан релативни удио Pb у резидуалној фракцији земљишта је доста нижи и износи 49,24% у ораничном слоју и 49,26% у подораничном слоју испитиваних земљишта, што, је са једне стране, посљедица утицаја антропогених фактора на садржај олова у испитиваним земљиштима, а са друге стране, посљедица афинитета олова према другим хемијским формама у земљишту.

Релативна заступљеност испитиваних елемената у потенцијално приступачним облицима (фракција II и III) указује да је потенцијално најприступачнији елемент Pb, а потом слиједе Cu, Ni и Zn. Просјечни удио Pb у поменутим хемијским формама у ораничном слоју износи 49,7%, а у подораничном 48,5% од укупног садржаја у земљишту. У просјеку 26% укупног Cu и 20% Ni је у оба слоја (дубине) земљишта потенцијално приступачно, док је релативни просјечни удио Zn у овим формама нижи и износи 13,71% у ораничном и 11,43% у подораничном слоју.

Олово, такође, има више релативно учешће у редукујућој фракцији у односу на остала три елемента. Афинитет везивања осталих елемената у редукујућој фракцији опада сљедећим редослиједом: Ni>Cu>Zn. Овај редослијед указује да се, у случају пада редокс-потенцијала земљишта (на примјер, током поплава) може очекивати повећање приступачности, пре свега олова и никла, а у мањим количинама бакра и цинка. С обзиром на релативни удио метала у трећој, оксидујућој фракцији, афинитет њиховог везивања за органску материју опада у низу: Cu >Pb>Zn> Ni, што одговара афинитетима ових елемената за везивање са органском материјом који су утврдили други аутори. Ови подаци указују да се приступачност, прије свега, бакра и олова у значајној мјери може објаснити оксидацијом органске материју у испитиваним пољопривредним земљиштима.

Подаци о релативном учешћу свих елемената у првој фракцији (водно-растворљиви и измјењиво апсорбовани јони, односно јони у облицима из којих су директно приступачни живом свијету, као и у облицима из којих је могуће њихово кретање у друге дијелове животне средине) указују да је у испитиваним земљиштима присутан низак ризик од загађења са Ni, Zn и Pb (фактор ризика/RAC између 1-5%) и да нема ризика од загађења са Cu (фактор ризика/RAC <1%). Низак релативни удио свих елемената у овој хемијски, најлабилнијој фракцији је у складу са претходним констатацијама и резултатима појединачних екстракција са CaCl₂ и NH₄NO₃, којима се из земљишта издвајају метали из истих форми.

1) Укратко навести резултате до којих је кандидат дошао;

2) Оцијенити да ли су добијени резултати јасно приказани, правилно, логично и јасно тумачени, упоређујући са резултатима других аутора и да ли је кандидат при томе испољавао довољно критичности;

3) Посебно је важно истaćи до којих нових сазнања се дошло у истраживању, који је њихов теоријски и практични допринос, као и који нови истраживачки задаци се на основу њих могу утврдiti или назирati.

VII ЗАКЉУЧАК И ПРИЈЕДЛОГ

На основу резултата истраживања тачно су изведени и систематски изложени најважнији закључци дисертације у поглављу **Закључак**, уз јасно навођење њиховог теоријског и практичног значаја за испитивано подручје.

У првом реду, у великом броју испитиваних узорака земљишта (62,85 %) утврђен је садржај никла неколико пута виши од максимално дозвољене вредности за незагађена земљишта, у мањем броју узорака (12,85 %) и у мањем интензитету и

укупни садржај цинка виши од максимално дозвољеног, док су садржаји бакра и олова били испод дозвољених максимума, са изузетком неколико локалитета у областима низијских и брежуљкасто-заталасаних терена Међутим, утврђено је да нађени укупни садржаји свих испитиваних тешких метала доминантно потичу из природних, геохемијских извора, што указује да су ризици од трансфера у друге дијелове животне средине, односно загађење животне средине овим елементима поријеклом из земљишта, највјероватније ниски на цијелом подручју сјеверозапада Републике Српске. Ову констатацију додатно потврђују и резултати појединачних и секвенцијалних екстракција истих елемената из земљишта. Највећи ризици утврђени су, најчешће, на земљиштима киселе реакције.

Појединачним и секвенцијалним екстракцијама утврђено је да мобилност и приступачност испитиваних елемената у земљишту опада у слједећем редосlijedu: $Pb > Cu > Ni > Zn$, што указује да се под утицајем фактора из спољашње средине (нпр. закисељавање земљишта и/или промјена редокс-потенцијала) може очекивати у првом реду интензивнији трансфер Pb ка биљкама, односно другим компонентама животне средине. Како је овај елемент заступљен у земљишту у концентрацијама које су доста ниже од дозвољеног максимума за незагађена земљишта и ризик од загађења животне средине оловом из земљишта је вјероватно низак. Међутим, ова дисертација је потврдила да потенцијални ризик од тешких метала у животној средини није одређен само њиховим укупним садржајима у земљишту, већ и својствима земљишта, прије свега реакцијом земљишта, као и својствима испитиваних метала.

Са становишта пројене ефикасности примијењених реагенаса за провођење појединачних екстракција Ni , Zn , Cu и Pb произилази да се сва три реагенса (DTPA, NH_4NO_3 и $CaCl_2$) могу успјешно примијенити за пројену приступачности и мобилности ових елемената у испитиваним земљиштима. Због установљене ниске заступљености Pb у директно приступачним формама и ниског степена загађења препоручљивије је за пројену приступачности овог елемента користити DTPA, него NH_4NO_3 и $CaCl_2$. Потпуна слика о томе која од примијењених метода појединачне екстракције може да се примијени за прецизну пројену концентрација Ni , Zn , Cu и Pb које биљке усвајају може се добити даљим истраживањем којима би се утврдила међусобна условљеност између садржаја елемената у биљкама и садржаја екстрагованог из земљишта овим реагенсима. Добијени резултати специјације и екстракције Ni , Zn , Cu и Pb у земљиштима сјеверозапада Републике Српске, доносе нова сазнања о садржају, приступачности, поријеклу, као и могућем утицају ових метала на животну средину на релативно широком територијалном подручју. Осим тога, ови резултати указују и на неопходност даљих истраживања и то не само у смислу дубљих сазнања о предностима примјене DTPA, NH_4NO_3 и $CaCl_2$ као екстракционих реагенаса, већ и у смислу праћења стања на локалитетима на којима је утврђено постојање ризика од интензивнијег трансфера метала у друге дијелове животне средине и потенцијалног загађења ланца исхране. Односно, овај рад указује на неопходност континуираног праћења садржаја метала у земљишту и у гајеним биљкама, које би поставило смјернице ка начинима одржавања земљишта који обезбеђују услове за смањено усвајање метала од стране биљака, као и у правцу одабира култура које обезбеђују производњу здравствено безбедне хране на локалитетима са повећаним ризиком од загађења животне средине.

С обзиром на све претходно наведено, Комисија сматра да дисертација под насловом „*Специјација и екстракција тешких метала из земљишта сјеверозапада Републике Српске различитим хемијским методама*“ представља оригиналан и самосталан научни рад, који даје значајан теоријски допринос предмету проучавања хемије тешких метала у земљиштима сјеверозападног дела Републике Српске, значајан практични допринос како у смислу издвајања локалитета са повећаним ризиком од трансфера тешких метала у друге делове животне средине тако и у смислу одређивања начина одржавања земљишта у правцу смањења тог ризика, затим и допринос у смислу отварања правца будућих истраживања, као и да у потпуности испуњава услове дефинисане законом и Статутом Универзитета у Бањој Луци, те да кандидат мр Дијана Михајловић може да приступи њеној јавној одбрани.

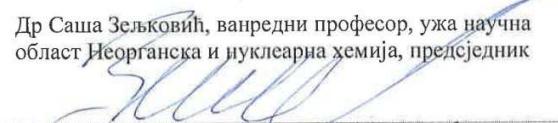
Стога, Комисија предлаже Научно-наставном вијећу Природно-математичког факултета Универзитета у Бањој Луци да прихвати позитивну оцјену о урађеној докторској дисертацији кандидат мр Дијана Михајловић, те да исту заједно са одлуком о прихватању упути Сенату Универзитета у Бањој Луци на даље поступање.

- a) Навести најзначајније чињенице што тези даје научну вриједност, ако исте постоје дати позитивну вриједност самој тези;
- b) Ако је приједлог негативан, треба дати описније обrazloženje и документовано указати на учињене пропусте, односно недостатке написане докторске тезе.

Бања Лука/Београд
14. новембар, 2016. год.

ПОТПИС ЧЛНОВА КОМИСИЈЕ

1. Др Саша Зељковић, ванредни професор, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија, предсједник



2. Др Вако Бојанић, редовни професор, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија и Органска хемија, члан, ментор



3. Др Светлана Антић-Младеновић, ванредни професор, ужа научна област Агрономија, члан, ментор



4. Др Зора Леви, ванредни професор, ужа научна област Неорганска и нуклеарна хемија, члан



ИЗДВОЛЕНО МИШЉЕЊЕ: Члан комисије који не жели да потпише изјештај јер се не слаже са минијењем већине члнова комисије, дужан је да унесе у изјештај обrazloženje, односно разлог којих не жели да потпише изјештај.