10. MEMORIJALNI NAUČNI SKUP IZ ZAŠTITE ŽIVOTNE SREDINE „DOCENT DR MILENA DALMACIJA“

30. - 31.03.2023.

KNJIGA RADOVA

PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET • NOVI SAD • 1969

UNIVERSITAS STUDIORUM NEOPLANTENSIS MCMLI

Departman za HEMIJU, BIOHEMIJU I ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE

FONDACIJA DOCENT DR MILENA DALMACIJA

Organizatori

Univerzitet u Novom Sadu

Prirodno-matematički fakultet

Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine

Fondacija "Docent dr Milena Dalmacija"

Uredništvo

KNJIGA RADOVA 10. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine „Docent dr Milena Dalmacija“

IZDAVAČ Prirodno-matematički fakultet, UNS

GLAVNI UREDNIK dr Đurđa Kerkez, dr Dunja Rađenović, dr Dragana Tomašević Pilipović

CIP - Каталогизација у публикацији
Библиотеке Матице српске, Нови Сад

502.17(082)

МЕМОРИЈАЛНИ научни скуп из заштите животне средине "Доцент др Милена Далмација" (10 ; 2023 ; Нови Сад)
Knjiga radova [Elektronski izvor] / 10. Memorijalni naučni skup iz zaštite životne sredine "Docent dr Milena Dalmacija", 30. - 31.03.2023, Novi Sad ; [glavni urednik Đurđa Kerkez, Dunja Rađenović, Dragana Tomašević Pilipović]. - Novi Sad : Prirodno-matematički fakultet, 2023. - 1 elektronski optički disk (CD ROM) ; 12 cm

Nasl. sa naslovnog ekrana. - Tiraž 100. - Bibliografija uz svaki rad.

ISBN 978-86-7031-623-2

a) Животна средина -- Заштита -- Зборници

COBISS.SR-ID 112515593

ISBN:978-86-7031-623-2
Tiraž: 100; Obrada: dr Đurđa Kerkez, dr Dunja Rađenović, dr Dragana Tomašević Pilipović, Nada Popsavin

Odbori

Naučni odbor:

- dr Miladin Gligorić, redovni profesor u penziji, Tehnološki fakultet Zvornik, Univerzitet u Istočnom Sarajevu
- dr Olga Petrović, redovna profesorka PMF u penziji, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jasmina Agbaba, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Srđan Rončević, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragan Radnović, redovni profesor, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dušan Mrđa, redovni profesor PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Milena Bečelić-Tomin, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Miljana Prica, redovna profesorka, FTN, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Snežana Maletić, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dejan Krčmar, redovni profesor PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Aleksandra Tubić, redovna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

Organizacioni odbor:

- dr Đurđa Kerkez, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dragana Tomašević Pilipović, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Anita Leovac Maćerak, docentkinja, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Jelena Beljin, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Marijana Kragulj Isakovski, vanredna profesorka, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Vesna Pešić, docentkinja, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Dunja Rađenović, naučna saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- dr Aleksandra Kulić Mandić, istraživač-saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- MSc Marija Maletin, istraživač-saradnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- MSc Tijana Marijanović, istraživač-pripravnica, PMF, Univerzitet u Novom Sadu
- Nada Popsavin, stručna saradnica za odnose sa javnošću, PMF, Univerzitet u Novom Sadu

Sadržaj

Sekcija: Održivi razvoj (OR)

OR-1. Biljana Basarin, Igor Leščešen, Miroslav Vujičić, Dušanka Cvijanović, Snežana Radulović: *Linking for excellence, building competencies, and supporting climate change resilience and mitigation – ExtremeClimTwin, GreenSCENT and Restore4Life*

OR-2. Sandra Stamenković Stojanović: *Formulisanje i optimizacija mikrobiološkog preparata sa fitostimulatornim i biopesticidnim dejstvom*

OR-3. Dušan Rakić, Zita Šereš, Igor Antić, Maja Buljovčić, Jelena Živančev, Nataša Đurišić-Mladenović: *Mikroplastika i nanoplastika u životnoj sredini i metode njihove karakterizacije*

OR-4. Milan Bićanin: *Ekološko - tipološka pripadnost veštački podignutih sastojina crnog bora i američkog jasena u „Lipovačkoj šumi" i ocena ekološke funkcionalnosti*

OR-5. Dragan Z. Troter, Dušica R. Đokić-Stojanović, Aleksandra B. Cvejić, Tatjana R. Veličković, Zoran B. Todorović, Olivera S. Stamenković, Vlada B. Veljković: *Ekološki-prihvatljiva katalitička kombinacija CaO/trietanolamin u sintezi etil-estara masnih kiselina iz otpadnih ulja suncokreta*

OR-6. Nataša B. Sarap, Jelena D. Krneta Nikolić, Milica M. Rajačić, Ivana S. Vukanac, Marija M. Janković, Goran Češljar, Ilija Đorđević: *Procena radioekološke situacije u životnoj sredini Mokre Gore*

Sekcija: Voda (V)

V-1. Milica Svetozarević, Nataša Šekuljica, Ana Dajić, Marina Mihajlović, Zorica Knežević-Jugović, Dušan Mijin: *Continuous flow for degradation of dyes. Value added utilization of potato peel*

V-2. Aleksandar Jovanović, Mladen Bugarčić, Nataša Knežević, Miroslav Sokić, Vladimir Pavićević, Aleksandar Marinković: *Prečišćavanje otpadnih voda primenom MBBR Sistema*

V-3. Jelena Šurlan, Nikola Maravić, Zita Šereš, Nataša Đurišić-Mladenović, Biljana Pajin, Dragana Šoronja-Simović: *Uklanjanje ibuprofena, diklofenaka i karbamazepina iz otpadnih voda primenom nanofiltracije*

V-4. Katarina Tošić, Sara Mijaković, Sanja Milošević Govedarović, Ana Vujačić Nikezić, Anđela Mitrović Rajić, Jasmina Grbović Novaković, Bojana Paskaš Mamula: *Prirodna ruda pirofilit kao potencijalni materijal za prečišćavanje otpadnih voda*

V-5. Anđela Mitrović Rajić, Katarina Tošić, Sara Mijaković, Sanja Milošević Govedarović, Ana Vujačić Nikezić, Bojana Paskaš Mamula, Jasmina Grbović Novaković: *Detekcija fungicida karbendazima u vodi primenom elektrode od ugljenične paste modifikovane pirofilitom*

V-6. Petar Vojnović: *Hidrogeološke karakteristike područja Cerničkog polja (Istočna Hercegovina) sa posebnim osvrtom na rizik od zagađenja podzemnih vodnih resursa*

V-7. Marija Janković, Nataša Sarap, Vojislav Stanić, Jelena Krneta Nikolić, Milica Rajačić, Ivana Vukanac, Marija Šljivić-Ivanović: *Kontrola kvaliteta gasnog proporcionalnog brojača – radioaktivnost u vodama*

V-8. Aleksandra Adamović, Mirjana Petronijević, Sanja Panić, Dragan Cvetković: *Primena biouglja kao adsorbenta za uklanjanje industrijskih boja iz otpadne vode*

V-9. Senka Ždero, Milica Ilić, Bojan Srđević, Zorica Srđević: *Analiza uticaja različitih strategija alokacije vodnih resursa na kvalitet pružanja ekosistemskih usluga*

Sekcija: Vazduh (Va)

Va-1. Filip Arnaut, Vesna Cvetkov, Dragana Đurić: *Prognoziranje iznadprosečnih vrednosti kvaliteta vazduha u Novom Sadu korišćenjem Random Forest modela*

Va-2. Radmila Lišanin, Čedo Lalović: *Modelovanje atmosferske disperzije mikropolutanata*

Sekcija: Sediment (S)

S-1. **Miloš Dubovina, Dejan Krčmar, Božo Dalmacija, Đurđa Kerkez, Jasmina Nikić, Nataša Dudaković, Jasmina Agbaba:** ***Procena rizika tokom izmuljivanja i deponovanja sedimenta u AP Vojvodini***

S-2. **Nina Đukanović, Jelena Beljin, Tijana Zeremski, Jelena Tričković, Srđan Rončević, Nadežda Stojanov, Snežana Maletić:** ***Ispitivanje potencijala biljaka za fitoremedijaciju zagađenog sedimenta***

S-3. **Dunja Rađenović, Nataša Slijepčević, Jelena Beljin, Slaven Tenodi, Dejan Krčmar, Đorđe Pejin, Dragana Tomašević Pilipović:** ***Procena rizika sedimenta iz Kanala Begej zagađenog teškim metalima***

Sekcija: Upravljanje otpadom (UO)

UO-1. **Tatjana Dujković, Ivana Pajčin, Vanja Vlajkov, Marta Loc, Mila Grahovac, Jovana Grahovac:** ***Rafinat iz proizvodnje šećera kao osnova medijuma za proizvodnju biokontrolnih agenasa na bazi Bacillus velezensis***

UO-2. **Ida Zahović, Jelena Dodić, Zorana Trivunović:** ***Karakterizacija otpadnog glicerola iz proizvodnje biodizela***

Sekcija: Zemljište (Z)

Z-1. **Marina Vukin, Radomir Mandić, Goran Knežević, Mladen Antić:** ***Istraživanje edafskih karakteristika pošumljenih površina u cilju tipološke klasifikacije staništa i ocene stanja životne sredine kompleksa 'Stepin lug' – Beograd***

LINKING FOR EXCELLENCE, BUILDING COMPETENCIES, AND SUPPORTING CLIMATE CHANGE RESILIENCE AND MITIGATION – EXTREMECLIMTWIN, GREENSCENT AND RESTORE4LIFE

Biljana Basarin[1], Igor Leščešen[1], Miroslav Vujičić[1], Dušanka Cvijanović[2], Snežana Radulović[2]

[1]Department of Geography, Tourism and Hotel Management, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 3, biljana.basarin@dgt.uns.ac.rs; biljana.basarin@gmail.com

[2]Department of Biology and Ecology, Faculty of Sciences, University of Novi Sad, Trg Dositeja Obradovica 2

Izvod

Tri projekta finansirana od strane EU imaju za cilj da se uhvate u koštac sa posledicama klimatskih promena u jugoistočnoj Evropi kroz interdisciplinarne pristupe. EXtremeClimTwin proučava hidroklimatske ekstreme, Restore4Life fokusiran je na restauraciju vlažnih staništa u funkciji otpornosti i održivog razvoja, a GreenSCENT razvija okvir za kompetencije pod okriljem Zelenog dogovora a sve kroz učešće građana i angažovanje zainteresovanih strana. Projekti će ostvariti direktan i indirektan naučni, društveni i ekonomski uticaj, unapređujući istraživačke i akademske profile, podržavajući regionalnu otpornost i ublažavanje posledica, i promovišući održive poslovne prakse i investicije. Legati projekata će uključiti GreenComp okvir, trening materijale, demonstratore, kompetencije i veštine vezane za klimu i životnu sredinu.

Ključne reči: Evropski projekti, klimatkse promene, Zelena Agenda.

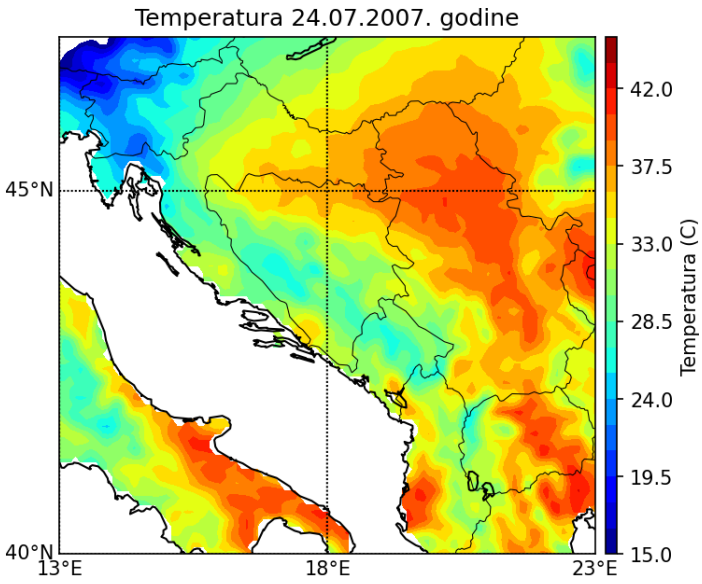
Uvod

Najnoviji izveštaj IPCC pokazuje da klimatske promene utiču na sve delove sveta, što dovodi do hidrometeoroloških ekstremnih događaja koji su rezultat više različitih varijabli. Jugoistočna Evropa i Mediteran doživeli su porast ekstremnih i složenih klimatskih događaja, što je rezultiralo razornim posledicama kao što su požari i poplave. Balkansko poluostrvo je identifikovano kao žarište na kom se pojavljuju suša i ekstremne vrućina. Ovo ukazuje na potrebu za unapređenjem sveobuhvatnih istraživanja i programa obuke. Projekat Restore4Life ima za cilj da razvije sistem za podršku odlučivanju o obnovi močvarnih i vlažnih staništa, za rešavanje krize u evropskoj sferi močvara. Cilj GreenSCENT projekta je da uključi građane EU u zajedničko kreiranje Okvira kompetencija za klimu i životnu sredinu kako bi se osiguralo njegovo usvajanje među institucijama, industrijama i zaposlenima.

Rezultati i diskusija

Najnoviji izveštaj Međuvladinog panela za klimatske promene (IPCC) jasno pokazuje da klimatske promene već utiču na sve regione sveta, sa projekcijama još alarmantnijeg zagrevanja koje dolazi [1]. Efekti klimatskih promena su često rezultat kombinacije različitih varijabli i događaja, zbog čega je važno uzeti u obzir složene ili multivarijantne događaje prilikom procene prirodnih opasnosti [2]. Pored toga, kaskadne događaje takođe treba uzeti u obzir kada se razmatraju hidrometeorološki uticaji klimatskih promena [3].

U regionu Jugoistočne Evrope i Mediterana zabeležen je značajan porast broja ekstremnih toplih i sušnih događaja (Slika 1), sa razornim posledicama po zajednice i ekosisteme [4]. Na primer, 2018. godine, šumski požari u primorskoj Atini, Grčka, odneli su živote 102 osobe, a 250 je povređeno, dok je oštećeno oko 2.500 kuća. U julu 2021. godine evropske poplave su odnele živote više od 230 ljudi. Nedavne suše i toplotni talasi 2022. godine takođe su imali značajan uticaj na poljoprivredu, sa procenama koje ukazuju na smanjenje do 16% u prinosu kukuruza i 15% u prinosu pšenice [5]. Nažalost, ovi primeri su samo uvid u budućnost građana Evrope, posebno na Balkanskom poluostrvu, koje je identifikovano kao žarište složenih suša i ekstremnih vrućina [6].

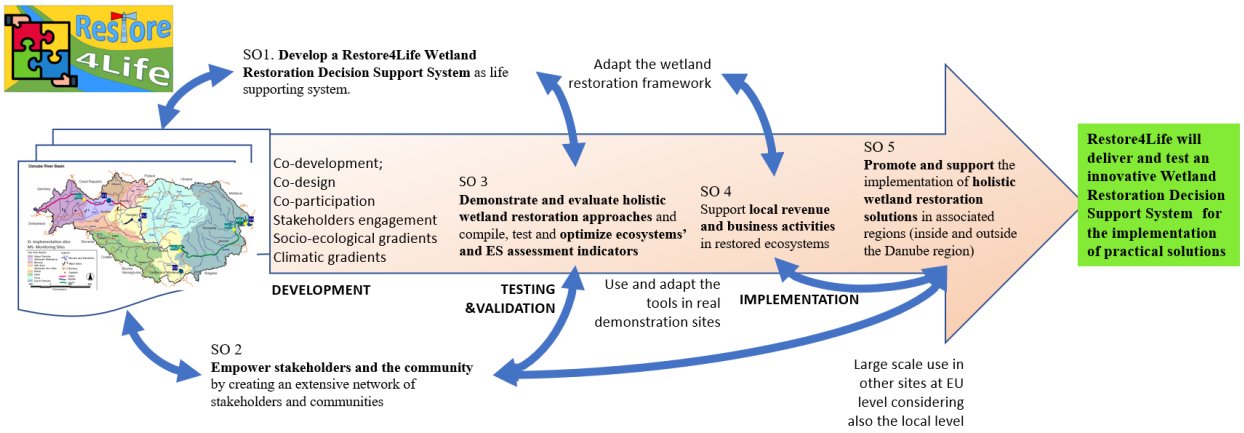


Slika 1. Maksimalne temperature tokom toplog talasa 2007. godine

Uprkos ovome, ljudi u Jugoistočnoj Evropi su generalno manje zabrinuti zbog klimatskih promena nego oni na zapadu, a zakonodavni napori su bili spori da odraze politički značaj ovog pitanja u regionu. Ipak, složenost odnosa između atmosferskih uslova, ekstremnih događaja i složenih uticaja u ovom regionu naglašava potrebu za održivijim i efikasnijim istraživačkim i programima obuke [7]. Jugoistočna Evropa je identifikovana kao jedna od „vrućih tačaka zagrevanja“ na planeti, a ako temperature porastu za 4°C do 2100. godine, očekuju se još češći toplotni talasi u regionu. Stoga, istraživanja u regionu moraju hitno da se povećaju što je sveobuhvatni cilj **EXtremeClimTwin** projekta.

U međuvremenu, u slivu Dunava, više od 80% poplavnih ravnica i močvara je pretvoreno u poljoprivredno zemljište, industrijska područja i transportne koridore, što je dovelo do niza ekoloških i društvenih izazova [8]. To uključuje gubitak biodiverziteta, eutrofikaciju i pogoršanje kvaliteta vode, smanjene stope proizvodnje ribe. Situacija gura čitav kompleks ekosistema i društveno-ekoloških sistema ka kolapsu [9]. Rešavanje ove krize zahteva međudisciplinarni pristup, a projekat **Restore4Life** ima za cilj da uradi upravo to razvojem Sistema za podršku odlučivanju o obnovi močvara na nivou sliva Dunava [10] (Slika 2).

Ova usluga će se zasnivati na zajedničkoj viziji za obnovu močvara i omogući će lokalnim zainteresovanim stranama i akterima da budu aktivno uključeni u radove na restauraciji. Alati nove generacije za analizu podataka i rešenja zasnovana na prirodi takođe će se koristiti za podršku lokalnim preduzećima u usvajanju novih aktivnosti.



Slika 2. Konceptualni okvir Restore4Life projekta

Konačno, projekat **GreenSCENT** ima za cilj da uključi građane EU, posebno mlade ljude, u zajedničko kreiranje, eksperimentisanje i validaciju multidisciplinarnog evropskog okvira kompetencija koji pokriva glavne tematske oblasti Zelenog dogovora EU [11]. Okvir kompetencija za klimu i životnu sredinu (GreenComp) će obezbediti visok nivo prihvatanja među građanima i zainteresovanim stranama i promovisati usvajanje među institucijama za obuku i obrazovanje, industrijama i njihovim zaposlenima. Angažujući mlade ljude i druge zainteresovane strane na ovaj način, **GreenSCENT** se nada da će stvoriti održiviju budućnost za sve Evropljane.

Uticajnost

Srbiji nedostaju kvalifikovani istraživači koji bi istraživali ekstremne hidroklimatske događaje, što je kritično za region. **EXtremeClimTwin** ima za cilj da izgradi istraživačke kompetencije, predlaže pravovremena rešenja i promoviše dijalog između zainteresovanih strana u korist građana. Podizanje svesti na lokalnom nivou je ključno jer uticaji klimatskih promena pogoršavaju opasnosti u jugoistočnoj Evropi. Srbija je na 6. mestu u svetu po udelu uglja u proizvodnji električne energije i najpodložnija je poplavama i toplotnim talasima, zbog čega su istraživačke veštine i inovacije od vitalnog značaja. **EXtremeClimTwin** promoviše transparentnost, obrazovanje i razmenu znanja kako bi podržao prihvatanje rezultata projekta i direktno se uključio sa praktičarima i zainteresovanim stranama za održivi razvoj.

Projekat **Restore4Life** ima za cilj stvaranje javno dostupne online portale za restauraciju vlažnih staništa koji može pomoći da se zaustavi i preokrene gubitak biodiverziteta i doprinese ciljevima nove Strategije EU za biodiverzitet.

Projekat će obnoviti močvarne sisteme plavnih područja reka i promovisati močvarna područja kao prirodno zasnovana rešenja za zaštitu od poplava i suša, kao i izvor održivih sredstava za život. Razvijaće i testirati šeme za procenu vlažnih staništa koje mogu dopuniti one u okviru EU WFD za čitave rečne sisteme i izveštaje o stanju životne sredine, poboljšati bočnu povezanost, restauraciju struktura kanala i obala, restauraciju priobalnih područja, uklanjanje invazivnih biljaka i ublažavanje ekstremnih događaja. Lokacije za implementaciju **Restore4Life** nalaze se u gornjem, srednjem i donjem toku sliva Dunava, pokrivajući više od 57.000 ha močvarnih ekosistema. Projekat će izgraditi komplet alata lako primenljivih, jeftinih indikatora procene i metoda za replikaciju i povećanje pristupa restauraciji u pridruženim regionima, stimulišući implementaciju obnove močvara na nivou EU. Razviće i implementirati uslugu obnove močvarnih staništa kako bi omogućio pristup informacijama, alatima i stručnosti o obnovi močvara. Sistem za podršku odlučivanju o obnavljanju vlažnih staništa će osnažiti menadžere da osmisle efikasne opcije za obnovu ekosistema putem prirodnih rešenja, uključujući povećanje otpornosti lokalnih zajednica koje se suočavaju sa uticajima ekstremnih vremenskih pojava. Sredstva Citizen Science će ojačati i umnožiti veze između lokalnih zajednica koje preduzimaju aktivnosti na obnovi reka. Projekat će takođe primeniti, testirati i optimizovati indikatore za praćenje kapaciteta sekvestracije ugljenika u močvarama i na demonstracionim lokacijama u povezanim regionima, što će dovesti do robusne i široko primenljive šeme praćenja sekvestracije ugljenika u močvarama. On će pružiti naučnu i tehničku savetodavnu podršku za razvoj mapa puta za obnovu močvara u 5 povezanih regiona i stimulisati i meriti povećanje lokalnih prihoda i poslovnih aktivnosti sa deset demonstracionih lokacija i povezanih regiona u ukupnoj lokalnoj ekonomiji. Ove aktivnosti će se uključiti u dizajn četiri modula koji će pomoći razvoju poslovanja zasnovanih na prirodi, koji čine glavni deo akceleratora za obnovu močvara u okviru onlajn DSS-a.

GreenSCENT ima za cilj da odgovori na hitnu potrebu da se minimiziraju negativni uticaji klimatskih promena kroz adekvatne akcije prilagođavanja. Projekat prepoznaje važnost uključivanja klimatskih aspekata u scenarije opasnosti i planiranje spremnosti za katastrofe, što će značajno doprinijeti poboljšanju otpornosti velikih investicionih sredstava i otpornijem društvu. Pored toga, **GreenSCENT** ima za cilj da osnaži evropske građane o svesti o klimatskim promenama i informacijama o životnoj sredini tako što će obezbediti lako dostupnu javnu aplikaciju i platformu kao i obuku za njeno korišćenje. Projekat ima poseban fokus na različitosti i ima za cilj da dopre do širokog spektra ciljnih grupa, uključujući decu, adolescente, nastavnike i aktiviste za zaštitu životne sredine, kako bi se obezbedio transformativni uticaj i otpornost. Da bi postigao ove ciljeve, **GreenSCENT** će sprovesti analizu u ciljanim grupama i organizacijama, prikupiti dokaze iz širokog spektra situacija i proceniti strategije za profilisanje, kontakt, obuku, angažovanje i širenje kako bi osigurao da prave zajednice dobiju najbolju poruku i narative.

Literatura

[1] IPCC 2021, "IPCC, (2021). Climate Change (2021). The Physical Science Basis," Contrib. Work. Gr. I to Sixth Assess. Rep. Intergov. Panel Clim. Chang.
[2] Zscheischler, J., Martius, O., Westra, S., Bevacqua, E., Raymond, C., Horton, R. M., ... & Vignotto, E. (2020). A typology of compound weather and climate events. *Nature reviews earth & environment*, *1*(7), 333-347.
[3] De Luca, P., Messori, G., Faranda, D., Ward, P. J., & Coumou, D. (2020). Compound warm-dry and cold-wet events over the Mediterranean. *Earth System Dynamics*, *11*(3), 793-805.
[4] de Ruiter, M. C., Couasnon, A., van den Homberg, M. J., Daniell, J. E., Gill, J. C., & Ward, P. J. (2020). Why we can no longer ignore consecutive disasters. *Earth's future*, *8*(3), e2019EF001425.
[5] A. Toreti et al., "Drought in Europe July 2022," 2022. doi: 10.2760/014884
[6] Paparrizos, S., & Matzarakis, A. (2017). Assessment of future climate change impacts on the hydrological regime of selected Greek areas with different climate conditions. *Hydrology Research*, *48*(5), 1327-1342.
[7] Https://climate.copernicus.eu/esotc/2021/temperature
[8] Vadineanu, A. (2009). Deterioration and Rehabilitation of the Lower Danube Wetlands System. *The Wetlands Handbook*, 876-907.
[9] Angelstam, P., Munoz-Rojas, J., & Pinto-Correia, T. (2019). Landscape concepts and approaches foster learning about ecosystem services. *Landscape Ecology*, *34*, 1445-1460.
[10] Goriup, P., Schvab, A., Ratkajec, H., Starc-Peceny, U., & Ilijaš, T. (2022). Tourism 4.0 Tools for facilitation of sustainable tourism data comparison (using a case study from Vylkove and Sfântu Gheorghe in the Danube Delta). *Economic innovations*, *24*(1 (82)), 55-63.
[11] *https://ec.europa.eu/info/strategy/priorities-2019-2024/european-green-deal_en*

FORMULISANJE I OPTIMIZACIJA MIKROBIOLOŠKOG PREPARATA SA FITOSTIMULATORNIM I BIOPESTICIDNIM DEJSTVOM

Sandra Stamenković Stojanović

Tehnološki fakultet u Leskovcu, Univerzitet u Nišu, Bulevar Oslobođenja 124, 16000 Leskovac, sandrastamenkovic@tf.ni.ac.rs

Izvod

Cilj ovog istraživanja je optimizacija procesa mikroinkapsulacije *Bacillus subtilis* NCIM 2063 kako bi se dobio stabilan preparat sa izraženim biopesticidnim i fitostimulatornim dejstvom. Formulacija je pripremljena pimenom sušenja raspršivanjem sa maltodekstrinom kao nosačem. Uslovi sušenja raspršivanjem podešeni su na osnovu Boks-Benkenovog eksperimentalnog dizajna. Efekat formulacije testiran je na semenima zelene paprike (*Capsicum annuum*) u kontrolisanim uslovima. Na osnovu dobijenih rezultata generisani su predikcioni modeli koji su statistički značajni i adekvatno fitovani. Maksimalane vrednosti za viabilnost i prinos bile su $1.99 \cdot 10^9$ CFU/g i 96.8%, redom, dok je najsuvija formulacija sadržala 1.44% vlage. Na osnovu multikriterijmske optimizacije predloženi su sledeći optimalni uslovi: ulazna temperatura vazduha 133 °C, koncentracija maltodekstrina 50 g/l i protok tečnosti 6,5 ml/min. Dobijena formulacija pokazala je visoku stopu preživljanja ćelija nakon skladištenja na sobnoj temperaturi tokom perioda od godinu dana. Njena primena na seme zelene paprike rezultirala je pozitivnim efektom na visinu biljke, suvu masu lista i sadržaj hlorofila, a takođe je primećen izražen antifugalni efekat.

Ključne reči: promovisanje rasta biljaka, biođubriva, *Bacillus subtilis*, sušenje raspršivanjem

Uvod

Moderna poljoprivreda se bazira na korišćenju različitih agrohemikalija koje imaju štetan efekat na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Znajući da trenutna situacija nije održiva, neophodna je efikasna alternativna njihovoj prekomernoj primeni u poljoprivredi [1]. U poslednje vreme posebnu popularnost stekli su biopesticidni i fitostimulatorni agensi bazirani na mikroorganizmima koji predstavljaj „zelenu“ alternativu prekomerno korišćenim agrohemikalijama koje zagađuju životnu sredinu. Ove formulacije imaju potencijal da stimulišu rast biljaka, asimiliraju minerale iz zemljišta i povećaju otpornost biljke na patogene. Soj *Bacillus subtilis* ima brojne osobine koje ga čine pogodnim za inkorporaciju u mikrobiološka đubriva sa ciljem stimulacije rasta biljke i kontrole bolesti. Zahvaljujući svojoj nepatogenosti, izraženoj antimikrobnoj i metaboličkoj aktivnosti i sposobnosti da formira endospore, ovaj mikroorganizam ima potencijal za primenu u različitim oblastima, od medicine do poljoprivrede [2]. Važne osobine kao što su rast na jefitnim izvorima ugljenika, pogodnost za genetske manipulacije, visoka otpornost prilikom izvođenja fermentacije na većim razmerama, čini ovu vrstu veoma atraktivnu za dalju analizu i optimizaciju kako bi se primenila na polju biokontrole i stimulacije rasta biljaka [3].

Komercijalna primena mikrobioloških đubriva u mnogome zavisi od karakteristika mikrobiološke formulacije. Dobra formulacija treba da je jednostavna, funkcionalna i stabilna, kao i da ima visoku efikasnost dug vremenski period. Iskustva iz prakse ukazuju na to da su ovakvi proizvodi često lošeg kvaliteta, što vodi ka potrebi da se poboljšaju biotehnološke šeme za proizvodnju takvih formulacija [4]–[6]. Jedan od načina da se dobije mikrobni proizvod dobrog kvaliteta je mikroinkapsulacija primenom sušenja raspršivanjem. Sušenje raspršivanjem je obećavajuća tehnologija mikroinkapsulacije mikroorganizama koja povećva otpornost i dugovečnost finalnog proizvoda. Svoju popularnost duguje činjenici da omogućava visoki proizvodni kapacitet i prinose proizvoda, zbog čega je široko primenjena u različitim oblastima industrije [7]. Finalni proizvod ima nisku aktivnost vode, stabilan je i dugotrajan. Lako se skladišti i transportuje [8], [9]. Koristići tehnologiju sušenja raspršivanjem tečna kultura se konvertuje u granulisani prašak procesom atomizacije. Čestice suspenzije se usmeravaju u paru vrelog vazduha (150-200 °C) pri visokim brzinama [9]. Atomizovane čestice su veoma male, samim tim zauzimaju veliku dodirnu površinu, što skraćuje vreme sušenja. Termalna inaktivacija mikrobne kulture je moguća, i uglavnom zavisi od ulazne i izlazne temperature vazduha, protoka tečnosti, vremena sušenja i pritiska [10]. Većina ćelija preživi ukoliko se sušenje odvija na nižim temperaturama, međutim u tom slučaju visok je sadražaj rezidualne vlage, što implicira loš kvalitet proizvoda. Samim tim, odgovarajući odabir kombinacije protoka i temperature je ključan faktor za uspeh procesa. Optimalne vrednosti ovih promenjivih se mogu naći primenom metode probe i greške ili se mogu primeniti neke od metoda statističke optimizacije poput eksperimentalnog dizajna i metode odzivnih površina [11].
Imajući u vidu sve navedeno cilj ovog rada bio optimizacija procesa sušenja raspršivanjem primenom savremenih višekriterijumskih metoda kako bi se dobio mikrobiološki preparat visoke stabilnosti sa izraženim biopesticidnim i fitostimulatornim dejstvom.

Eksperimentalni deo

Mikroorganizmi

Sporogena Gram pozitivna bakterija *B. subtilis* 2063 iz NCIM kolekcije ustupljena od firme Fertico d.o.o. iz Niša. Bakterijska kultura čuvana je na -80 °C u vialama i na 4 °C na agarnim pločama. Za testiranje antifugalnog dejstva mikrobiološkog preparata *B. subtilis* NCIM 2063 korišćeni su sledeći fitopatogeni izolati gljiva: *S. sclerotiorum* (izolovana sa stabiljke suncokreta na Rimskim šančevinama u Novom Sadu), *R. solani* (izolovana sa korena mrkve u Futogu), *Alternaria alternata* (izolovana sa lista mrkve u Irigu), *Fusarium proliferatum* (izolovana sa kukurza na Rimskim šančevima u Novom Sadu) i *Leptosphaeria maculans* (izolovana sa stabla uljane repice u Crvenki). Svi izolati su identifikovani na molekularnom nivou i pripadaju kolekciji Instituta za ratarstvo i povrtarstvo, Novi Sad.

Formulisanje mikrobiološkog preparata

Mikrobiološki preparat pripremljen je mikroinkapsulacijom ćelijske kuture *B. subtilis* NCIM 2063, stare 24 h, dobijene pod optimalnim uslovima u laboratorijskom fermentoru, primenom metode sušenja raspršivanjem. Uslovi sušenja raspršivanjem optimizovani su primenom Boks-Benkenovog dizajna eksperimenata, metode odzivnih površina i Derignerove funkcije poželjnih odgovora.

Izlaganje umerenim temperaturnim stresovima može da poveća otpornost spora *B. subtilis*, pa je procesu sušenja raspršivanjem prethodilo izlaganje temperaturi od 54 °C u trajanju od 1 h. Nakon toga, fermentaciona tečnost je mešana sa odgovarajućom količinom nosača (prema tabeli eksperimentalnog dizajna) u trajanju od 10 min radi homogenizacije, odnosno potpunog rastvaranja nosača u fermentacionoj tečnosti. Za sušenje raspršivanjem korišćen je *Büchi mini B-290* (Flavil, Švajcarska) sprej sušač, sa diznom za raspršivanje, prečnika 0,7 mm. Protok vazduha i pritisak atomizacije imali su konstantne vrednosti od 600 l/h i 0,55 bar, redom. Ulazna temperatura i protok tečnosti varirani su prema matrici eksperimentalnog dizajna po Boks-Benkenu. Tri faktora (koncentracija maltodekstrina, ulazna temperatura vazduha I protok suspenzije) varirana su na tri nivoa (Tabela 1), dok su odgovori sistema bili sadržaj vlage, prinos proizvoda i broj preživelih)ćelija *B. subtilis*. Prinos proizvoda izračunat je kao odnos mase dobijenog praha i suve materije suspenzije koja se sastoji od kultivacione tečnosti sa dodatkom maltodekstrina. Za određivanje sadržaja vlage, 2 g praškaste formulacije, dobijene nakon sušenja raspršivanjem, premešteno je u aluminijumsku posudu i sušeno na 105 °C do konstantne mase. Viabilnost mikrobiološkog preparata dobijenog sušenjem raspršivanjem određivana je odmah posle sušenja raspršivanjem i nakon 6 meseci čuvanja na sobnoj temperaturi. Za određivanje ukupnog broja ćelija rehidratisanog preparata, korišćena je metoda razblaženja i kultivacija na Petri ploči. Eksperimenti su ponovljeni u triplikatu.

Tabela 1. Kodirane i nekodirane vrednosti praćenih procesnih faktora prema Boks Benkenu

Oznaka faktora	Faktor	Niži nivo (-1)	Srednji nivo (0)	Viši nivo (+1)
X_1	Koncentracija maltodekstrina, g/l	10	30	50
X_2	Temperatura, °C	110	125	140
X_3	Protok tečnosti, ml/min	6	8	10

Biopesticidno i fitostimulatorno dejstvo preparata

Antagonističko dejstvo mikrobiološkog preparata *B. subtilis* NCIM 2063 određeno je na 5 fitopatogenih gljiva izolovanih sa različitih biljaka metodom dvojne kultivacije. Izolati fitopatogenih gljiva (*S. sclerotiorum*, *R. solani*, *A. alternata*, *F. proliferatum*, *L. maculans*) su prvo preneti sa kose podloge na ravnu PDA (krompir dekstrozni agar) podlogu. Nakon 5 dana razvoja na ravnoj podlozi, kolonije gljive su ponovo prenete na PDA podlogu u Petri ploči. U centar Petri ploče je nanet micelijum fitopatogene gljive, a oko micelijuma je naneta resuspendovana kultura *B. subtilis* NCIM 2063, nakon čega su inkubirane 48 h na 30 °C. Merene su zone inhibicije rasta micelijuma patogenih gljiva (I), porast gljive u tretmanu (T) i kontroli (K) (izolati gljiva bez bakterijskog soja). Na osnovu dobijenih vrednosti izračunati su procenti inhibicije rasta (*PGI*, percentage of growth inhibition) micelijuma patogenih gljiva prema formuli [12]:

$$PGI = (K - T)/K \cdot 100$$

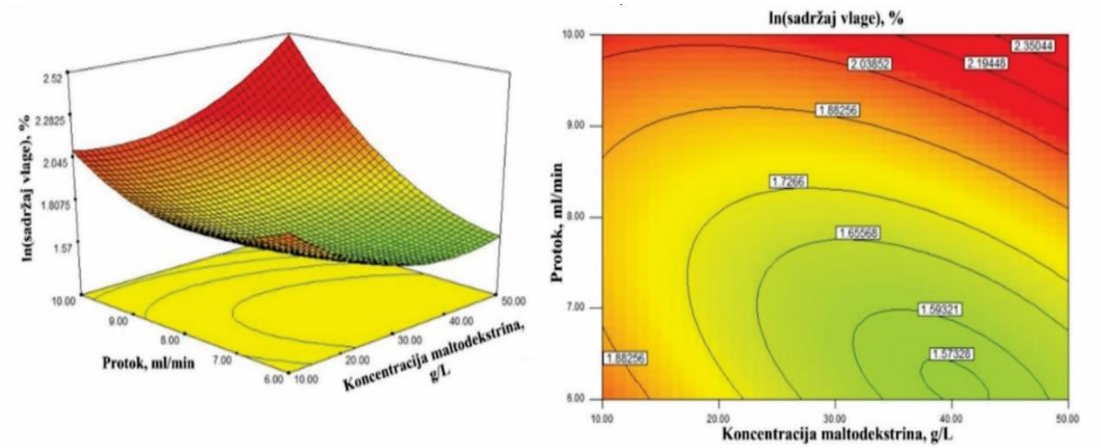
Fitostimulatorni efekat mikrobiološkog preparata *B. subtilis* NCIM 2063 istraživan je *in vitro* na semenu zelene paprike (*Capsicum annuum*). Seme paprike je dezinfikovano potapanjem u smešu (1:1) 30 % vodonik-peroksida i 70 % etanola u trajanju od 10 min, nakon čega je isprano (potapanjem) destilovanom vodom nekoliko puta.
Seme je inokulirano potapanjem u resuspendovanu kulturu *B. subtilis* NCIM 2063, ćelijske gustine 9,1 LOG(CFU/g), nakon čega je zasejano u prethodno pripremljene saksije sa 200 g suve sterilisane zemlje. Seme potopljeno u sterilisanu vodu služilo je kao kontrola. Biljke su gajene 8 nedelja u komori pri konstantnoj temperaturi (22 °C), izložene svetlosti 16 h dnevno.

Rezultati i diskusija

Metoda sušenja raspršivanjem, tj. mikroinkapsulacija ćelija *B. subtilis* NCIM 2063 sa maltodekstrinom kao nosačem izabrana je kao metoda za formulaciju suvog, praškastog mikrobiološkog preparata za biokontrolu fitopatogena i stimulaciju rasta biljaka. Proces je optimizovan primenom metode odziva površine. Rezultati ANOVA analize su pokazali da su modeli (Tabela 2) za sve odzive statistički značajni i adekvatni, kao i da postoji dobro slaganje eksperimentalnih i predviđenih vrednosti. Povećanje koncentracije maltodekstrina i smanjenje ulazne temperature pozitivno utiče na viabilnost mikroorganizama u finalnom proizvodu. Povećanje protoka tečnosti može da smanji negativan uticaj temperature. Maskimalna viabilnost ($1{,}99 \cdot 10^9$ CFU/g) u ispitivanom opsegu ostvarena je na najnižoj temperaturi (110 °C), pri srednjem protoku (8 ml/min) i maksimalnoj koncentraciji maltodekstrina (50 g/L).

Tabela 2. Predikcioni modeli za praćene odzive: viabilnost, log CFU/ml (X), prinos, % (Z) i sadržaj vlage u proizvodu, % (Y) gde je A – koncentracija maltodekstrina (g/l), B-ulazna temperatura vazduha (°C), C – protok tečnosti (ml/min)

Jednačina modela
$X = 3.01 + 0.02A + 0.02B + 1.25C - 4.86 \cdot 10^{-3}BC - 0.04C^2$
$Z = 109.53 + 0.23 \cdot A + 3.5 \cdot B - 74{,}73 \cdot C + 6.55 \cdot 10^{-3}AB - 0.14 \cdot AC - 0.36 \cdot BC + 1.47 \cdot 10^{-3} \cdot A^2 - 0.02 \cdot B^2 + 1.23 \cdot C^2$
$lnY = 7.19 - 0.072A + 0.16B - 1.09C + 6.75 \cdot 10^{-5}AB + 4.96 \cdot 10^{-3}AC + 2.71 \cdot 10^{-3}BC + 4.23 \cdot 10^{-4}A^2 - 2.95 \cdot 10^{-4}B^2 + 0.05C^2$



Slika 1. Odzivne površine i kontur dijagram za prinos formulacije nakon sušenja raspršivanjem u funkciji protoka suspenzije, koncentracije maltodekstrina na temperaturi 110 °C

Prinos suvog praha mikrobiološkog preparata nakon sušenja raspršivanjem varirao je od 39,15 do 96,8 % (slika 1). Najveći uticaj na posmatrani odziv imaju protok i temperatura. Pored toga izražen uticaj imaju i njihovi kvadrati i međusobna interakcija, kao i samostalni član koncentracije maltodekstrina. Maksimalni prinos postiže se istovremenim porastom koncentracije maltodekstrina i temperature i smanjenjem protoka suspenzije. Porastom temperature uticaj protoka na prinos se smanjuje, dok je uticaj koncentracije maltodekstrina najizraženiji na najvišim testiranim temperaturama. Na smanjenje sadržaja vlage utiče povećanje temperature i smanjenje protoka, dok je uticaj maltodekstrina neznatan. Pri manjim vrednostima protoka u ispitivanom opsegu uticaj maltodekstrina postaje izraženiji tako da se povećanjem njegove koncentracije postepeno smanjuje sadržaj vlage. Pri većim vrednostima protoka maltodekstrin nema presudnu ulogu za ovaj odziv sistema. Formulacije sa najmanjim sadržajem vlage dobijene su kombinacijom najviše temperature i najnižeg protoka. Kao jedinstveno rešenje sa kombinovanom funkcijom poželjnosti *D*=0,87 za parametre sušenja raspršivanjem predloženo je: temperatura 130 °C, koncentracija maltodekstrina 50 g/L i potok tečnosti 6,1 ml/min.

Predloženo optimizovano rešenje verifikovano je u laboratorijskim uslovima čime je potvrđeno minimalno odstupanje eksperimentalnih i softverski predviđenih vrednosti, kao i visok stepen preživljavanja inkapsulisanih bakterija nakon čuvanja na sobnoj temperaturi u periodu od 6 meseci i godinu dana. Dejstvo dobijene formulacije testirano je na većem broju fitopatogenih gljiva. Procenat inhibicije rasta kretao se u opsegu 66,6 - 86,6 %. Najosetljivija na dejstvo izolata bila je *Sclerotinia sclerotiorum*, dok je najveću otpornost pokazala *Rhizoctonia solani*. Fitostimulatorni efekat dobijenog mikrobiološkog preparata testiran je na semenu paprika. Nakon 40 dana, korišćena formulacija dovela je do višestrukog povećanja sveže mase lista kao i jasnog porasta biljke u visinu, dok se masa korena i broj listova nije značajno razlikovala u odnosu na kontrolu. Takođe, dobijeni rezultati ukazuju na jasan pozitivan uticaj izolata NCIM 2069 na sadržaj hlorofila u tretiranim sadnicama paprike.

Zaključak

Rezultati ovog istraživanja pokazali su da se *B. subtilis* NCIM 2063 može uspešno mikroinkapsulirati sa maltodektrinom primenom postupka sušenja raspršivanjem pri sledećim uslovima: temperatura 133 °C, koncentracija maltodekstrina 50 g/l i brzina protoka tečnosti 6,5 l/min. Pored toga, određen je i objašnjen uticaj nezavisnih promenljivi procesa sušenja raspršivanjem na najvažnije karakteristike formulacije, što u velikoj meri olakšava izbor uslova sušenja sa drugim mikroorganizmima koji podstiču rast biljaka i samim tim podstiče buduća istraživanja na ovu temu. Dobijena formulacija je bila stabilna u periodu od godinu dana i imala je veći broj pozitivnih karakteristika koje podstiču rast biljaka, olakšavajući rast sadnica zelene paprike u kontrolisanim uslovima. Sledeći korak istraživanja je potvrda fitostimulatornog i biopesticidnog dejstva u realnim uslovima polja, nakon čega se može prisupiti komercijalizaciji proizvoda.

Zahvalnica : Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije, projekat br: 451-03-47/2023-01/200133

Literatura:

[1]Hussain. N,, Abbasi, T., Abbasi, S.A. (2017). Detoxification of parthenium (Parthenium hysterophorus) and its metamorphosis into an organic fertilizer and biopesticide. *Bioresour Bioprocess*. 4(26):1-9. doi:10.1186/s40643-017-0156-6
[2]Liu, S. (2012). Bioprocess Engineering: Kinetics, Biosystems, Sustainability, and Reactor Design. Elsevier; doi:10.1016/B978-0-444-59525-6.00001-9
[3]Hashem, A., Tabassum, B., Fathi Abd, E. (2019). Bacillus subtilis: A plant-growth promoting rhizobacterium that also impacts biotic stress. *Saudi Journal of Biological Sciences* 26(6), 1291-1297. doi:10.1016/j.sjbs.2019.05.004
[4] Vassilev, N., Vassileva, M., Lopez, A. (2015). Unexploited potential of some biotechnological techniques for biofertilizer production and formulation. *Applied Microbiology and Biotechnology* 99(12), 4983-4996. doi:10.1007/s00253-015-6656-4
[5]Stamenkovic-Stojanovic, S., Karabegovic, I., Beskoski, V., Nikolic, N., Lazic, M. (2019). Bacillus based microbial formulations: Optimization of the production process. *Hemijska industrija* 73(3), 169-182. doi:10.2298/HEMIND190214014S
[6]Stamenković, S., Beškoski, V., Karabegović, I., Lazić, M., Nikolić, N. (2018). Microbial fertilizers: A comprehensive review of current findings and future perspectives. *Spanish Journal of Agricultural Research*. 16(1), e09R01. doi:10.5424/sjar/2018161-12117
[7]Nedovic, V., Kalusevic, A., Manojlovic, V., Levic, S., Bugarski, B. (2011). An overview of encapsulation technologies for food applications. *Procedia Food Science* 1, 1806-1815. doi:10.1016/j.profoo.2011.09.265
[8] Nedović, V., Kalušević, A., Manojlović, V., Petrović, T., Bugarski, B. (2013). Encapsulation systems in the food Industry. In: Yanniotis S., Taoukis P., Stoforos N., Karathanos V., eds. *Advances in Food Process Engineering Research and Applications*. Springer; 229-253. doi:10.1007/978-1-4614-7906-213

[9]Huang, S., Vignolles, M.L., Chen, X.D., (2017). Spray drying of probiotics and other food-grade bacteria: A review. *Trends Food Sci Technol*. 63, 1-17. doi:10.1016/j.tifs.2017.02.007
[10]Peighambardoust, S.H., Golshan Tafti, A., Hesari, J. (2011). Application of spray drying for preservation of lactic acid starter cultures: A review. *Trends Food Sci Technol*. 22(5), 215-224. doi:10.1016/j.tifs.2011.01.009
[11]Baş, D., Boyacı, I.H. (2007). Modeling and optimization I: Usability of response surface methodology. *Journal of Food Engineering* 78(3), 836-845. doi:10.1016/J.JFOODENG.2005.11.024
[12]Korsten, L., De Jager, E.E. (1995). Mode of Action of Bacillus subtilis for Control of Avocado Post- harvest Pathogens. *South African Avocado Growers' Association Yearbook*. 18(January 1995):124-130.

MIKROPLASTIKA I NANOPLASTIKA U ŽIVOTNOJ SREDINI I METODE NjIHOVE KARAKTERIZACIJE

Dušan Rakić, Zita Šereš, Igor Antić, Maja Buljovčić, Jelena Živančev, Nataša Đurišić-Mladenović

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, rakic.11.20.d@uns.ac.rs

Izvod

Mikroplastika (MP) i nanoplastika (NP), zajedničko ime mikro-nano plastika (MNP) su prepoznate kao klasa emergentnih zagađujućih supstanci (eng. compounds of emerging concern), a njihovo prisustvo je potvrđeno u svim delovima životne sredine (vodi, vazduhu, zemljištu i hrani). U zavisnosti od toga na koji način dospevaju u životnu sredinu mogu se podeliti na primarnu i sekundarnu MNP pri čemu primarna podrazumeva industrijski proizvedene čestice plastike za određenu primenu u industriji ili domaćinstvu, a po dimenziji su manje od 5 mm, a sekundarna predstavlja proizvod degradacije polimernih mateijala. Zbog toga što MNP predstavlja izuzetno složen i raznolik polimerni materijal u smislu veličine, oblika, gustine, tipa polimera, površinskih svojstava itd. uzorkovanje, tretman prikupljenih uzoraka i karakterizacija MNP predstavlja veliki izazov u laboratorijskom radu i neretko zahteva kombinaciju instrumentalnih tehnika. U ovom radu su opisani pojmovi mikro- i nano- plastike, njihov uticaj na životnu sredinu i pregled nekih od najčešće korišćenih metoda njihove identifikacije i karakterizacije.

Ključne reči: mikroplastika, nanoplastika, emergentne zagađujuće supstance, karakterizacija mikroplastike

Uvod

Razvojem gasne/tečne hromatografije sa masenom spektrometrijom granice detekcije i granice kvantifikacije organskih zagađujućih supstanci pomerile su se ka opsezima reda veličine nanograma i pikograma. Paralelno sa ovim napretkom i tehnike ekstrakcije i prešćavanja ekstrakta, koje obezbeđuju izdvajanje analita od interesa i uklanjanje interferirajućih komponenti matriksa, postale su jednostavnije, brže, a neretko i jeftinije. Nabrojana poboljšanja omogućila su detekciju i kvantifikaciju mnogih tzv. emergentnih zagađujućih supstanci (eng. compounds of emerging concern, CECs) - jedinjenja prisutnih u veoma malim količinama u životnoj sredini sa potencijalno ili dokazanim štetnim uticajem na zdravlje ljudi, u koje spadaju i jedinjenja nastala degradacijom polaznih CEC-jedinjenja za koja se samo moglo pretpostaviti da su prisutna u životnoj sredini. Emergentne zagađujuće supstance obuhvataju nekoliko klasa supstanci među kojima su: bromirani usporivači gorenja, hormoni i druga jedinjenja koja ometaju rad endokrinog sistema, nanomaterijali (organski i neorganski), mikroplastika, organofosfatni usporivači gorenja i plastifikatori, perfluoroalkilovana i polifluoroalkilovana jedinjenja, jedinjenja koja se nalaze u proizvodima za ličnu negu, farmaceutski aktivna jedinjenja, pesticidi u trenutnoj upotrebi i poizvodi njihove degradacije, siloksani, veštački zaslađivači, toksini algi, biocidi, dezinfekcioni nusproizvodi i dr. [1]. Za neke CECs postoje podaci o njihovom toksičnom dejstvu [2].

Mikroplastika (MP) i nanoplastika (NP), često u literaturi upotrebljivan termin mikro-nano-plastika (MNP), predstavljaju klasu emergentnih zagađujućih supstanci čije široko prisustvo u životnoj sredini (u vazduhu, zemljištu, vodi i hrani) izaziva zabrinutost, te dolazi i do neizbežne izloženosti životinja i ljudi ovim česticama [3]. Interes za ispitivanje MP u životnoj sredini je naročito povećan u poslednjih 20 godina zbog potencijalno štetnog dejstva MP. Termin "mikroplastika" prvi put je upotrebio Ričard Topmson 2004. godine kako bi opisao čestice plastike manje od 5 mm u prečniku koje je sa svojim timom pronašao na britanskim plažama [4]. Prema međunarodnoj zajednici za čistu i primenjenu hemiju (eng. International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) plastika se definiše kao polimerni materijal koji može sadržati i druge supstance za poboljšanje kvaliteta i/ili smanjenja cene polimera. Agencija za zaštitu životne sredine Sjedinjenih Američkih Država (eng. United States Environmental Protection Agency – USEPA) definiše plastiku kao polimer koji je sačinjen od monomernih gradivnih blokova sačinjenih od ugljenika, vodonika, kiseonika i/ili silicijuma [3]. Kada se nađe u životnoj sredini polimerni materijal pod dejstvom biotskih i abiotskih faktora postaje sve sitniji odnosno formira se MP i NP. Pregledom literature uočava se da je kategorizacija mikro- i nano-čestica prema rasponu veličina različita. Međutim, većina istraživanja je saglasna po pitanju veličine čestica koje se smatraju MP pa se može reći da gornja granica za MP iznosi 5 mm [5,6,7,8], dok su podaci o veličini NP različiti te gornja granica za NP iznosi 100 nm [5,6] ili 1000 nm [7,8]. Preciznije, MP se može definisati i kao polimerni materijal čije čestice imaju najmanje jednu dimenziju manju od 5 mm [9]. Neki od poznatih i široko proučavanih polimera koji sačinjavaju većinu makroplastike kao i MP i NP prikazani su u tabeli 1.

Tabela 1. Lista najčešće primenjivanih polimera i procenat njihove upotrebe u svetu [3,10]

Tip polimera	Skraćenica	Upotreba u svetu (%)	Primena
Polipropilen	PP	19	Konopci, zatvarači flaša
Polietilen niske gustine	LDPE	18	Kese, flaše i slamčice
Polietilen visoke gustine	HDPE	12	Posude za mleko i sok
Polivinil hlorid	PVC	10	Filmovi i cevi
Polietilen tereftalat	PET	7	Plastične boce za piće
Polistiren	PS	7	Pribor i posude za hranu

Izvori i sudbina mikroplastike u životnoj sredini

Prema nastanku MP se može klasifikovati kao primarna i sekundarna. Pod pojmom primarna MP se podrazumevaju industrijski proizvodi („granule“ MP) sa veličinom čestica manjom od 5 mm. Primarna MP se koristi u različitim preparatima za negu tela (paste za zube, gelovi za kosu, proizvodi za čišćenje kože, osveživači vazduha i dr.) zbog korisnog svojstva MP u ovim preparatima, pre svega abrazivnog delovanja MP. Primarna MP dospeva u životnu sredinu najčešće putem kanalizacionih voda. Sekundarna MP se dobija od mezo- (veličina čestica od 5 do 25 mm) i makro- (veličina čestica preko 25 mm) plastičnog otpada putem fizičkih, hemijskih i bioloških procesa kao što su temperatura (termalna degradacija), vazduh (oksidativna degradacija), vlaga (hidrolitička degradacija), mikroorganizmi (biodegradacija), svetlost (foto degradacija), visoko-energetska radijacija (ultra ljubičasto i γ zračenje), hemijski agensi (korozija) i mehanički stres [11]. Svi materijali su u manjoj ili većoj meri podložni navedenim faktorima. Važno je uzeti u obzir specifiče uslove i vremenski okvir pod kojim biorazgradivi polimeri zapravo podležu razgradnji.

Većina materijala za pakovanje koji su označeni kao biorazgradivi potpuno se raspadaju samo ako se kompostiraju u industrijskim postrojenjima, dok prilikom odlaganja na deponiju imaju ograničenu biorazgradivost [12].
U vodenu sredinu plastika dospeva iz kopnenih izvora (spiranjem sa sanitarnih i/ili divljih deponija), gradskih kanalizacionih mreža i kao otpadni materijal iz delatnosti poput ribarstva, brodogradnje i turizma [13]. Ne sme se zanemariti i doprinos polimerne industrije kao izvora MP. Iz pomenutog izvora MP može dospeti u životnu sredinu ili tokom samog postupka sinteze MP ili tokom transportnih aktivnosti [14]. U zavisnosti od specifične težine plastičnih polimera oni se u vodenoj sredini različito raspoređuju i imaju različit efekat na vodene organizme, pa tako ukloliko se nalaze na površini vode mogu blokirati prolaz sunčevim zracima ka dubljim slojevima akvatičnog sistema. Usled veće specifične težine od specifične težine vode, plastika će potonuti i postati dostupna organizmima koji žive na dnu vodenog sistema, a osim toga na dnu se može naći u sklopu fekalnih peleta životinja koje su progutale čestice plastike ili usled formiranja biofilma oko plastične čestice kao posledice mikrobiološke aktivnosti [15]. Razvijeno je nekoliko teorija o tome kako MP može uticati na žive organizme. Ako je MP dovoljno malih dimenzija ona može ući u tkiva i ćelije i izazvati iritacije. Druga ideja o mogućem štetnom dejstvu MP se bazira na sposobnosti čestica MP da adsorbuju zagađujuća jedinjenja (postojane i emergentne zagađujuće supstance) iz okruženja i da ih zatim otpuštaju u telu organizma. Takođe postoji i mogućnost da nekontaminirane čestice MP adsorbuju zagađujuće supstance iz organizama i na taj način pomognu u njihovom uklanjanju. Najjednostavniji primer štetnog dejstva na vodene organizme je taj da oni unose plastiku koja nema nikakvu nutritivnu vrednost, a da zbog toga ne unose dovoljne količine hrane koja im je neophodna da bi preživele, što za posledicu ima njihovo uginuće [4].

Karakterizacija mikroplastike

Za analizu mikroplastike ključni su fizički opis (veličina, oblik i boja) i hemijska karakterizacija (tip polimera). Kako je teško dobiti obe vrste informacija upotrebom samo jedne analitičke tehnike u praksi se najčešće primenjuje njihova kombinacija [16]. Za identifikaciju MNP u vodenim ekosistemima, kopnenim sredinama, hrani, kao i u životinjskim i ljudskim tkivima primenjuju se različite analitičke tehnike. Neke od njih će biti ukratko opisane u daljem tekstu. Pre same karakterizacije MP neohodno je izvršiti njenu separaciju odnosno ekstrakciji iz ispitivanog matriksa i koncentrisanje radi dostizanja limita detekcije instrumentalnih tehnika koje se koriste za karakterizaciju MP. Tehnike karakterizacije se mogu podeliti na tehnike vizualne karakterizacije (vizuelna identifikacija i optička mikroskopija, fluorescentna mikroskopija, protočna citometrija), spektroskopske (skenirajuća elektronska mikroskopija, dinamičko rasejanje svetlosti, infracrvena i Ramanova spektroskopija) i hromatografske tehnike (pirolitička gasna hromatografija, tečna hromatografija kuplonovana sa visokorezolucionom masenom sprektrometrijom).

Tehike vizuelizacije

Prvo ispitivanje uzoraka se često obavlja vizuelnim posmatranjem koje može biti posmatranje golim okom ili uz pomoć optičkog mikroskopa. Karakteristike kao što su boja, oblik, tekstura površine i bilo koje druge karakteristike mogu doprineti razlikovanju MP od drugih čestica što omogućava njihovo odvajanje od ostalih komponenata uzorka [18].

Međutim, takva procena je podložna pojavi lažno pozitivnih ili negativnih rezultata, jer zavisi od iskustva posmatrača, ispitivanog matriksa i karakteristike čestica [19].
Upotrebom optičkih mikroskopa može se preciznije odrediti oblik i broj čestica MP. Kombinovanjem sa spektroskopskim analizama moguće je potvrditi prisustvo i identitet sumnjivih čestica i odrediti tip polimera mikroplastike [18]. Za razliku od vizuelne identifikacije, metoda fluorescentne mikroskopije zahteva proces bojenja tokom predtretmana [20]. Pre bojenja uzorci životne sredine kao što su zemljište ili sediment obično se podvrgavaju razdvajanju na osnovu gustine pomuću zasićenog rastvora natrijum-hlorida energičnim mućkanjem i taloženjem preko noći kako bi se uklonili proteini i organske materije koje mogu ometati analizu [9]. Nakon bojenja se broj ili kocentracija (broj čestica po zapremini) mikroplastičnih čestica određuju fluorescentnim mikroskopom. Pomoću protočne citometrije (eng. flow cytometry) se analiziraju čestice unutar pokretnog toka na osnovu detekcije rasejanja svetlosti i fluorescencije nakon laserske ekscitacije. Protočna citometrija je primenjivana za proučavanje dinamike mikrobne zajednice izdvajanjem polistirenskih čestica iz uzoraka biofilma, detektovanje mikroplastike u organizmima i interakcija sa mikroorganizmima kao i karakterizacija mikroplastike u morskoj vodi i njen uticaj na formiranje agregata i taloženje [9]. Kaile i sar. (2020) su ovom tehnikom detektovali četiri tipa mikroplastike (polikarbonat, PE, PET i PS) u slatkoj vodi dok su HDPE, LDPE, PA, PP i PVC bili maskirani korišćenim bojama i nisu mogli biti identifikovani [21]. Jedan od glavnih nedostataka tehnike je nemogućnost istovremene analize više od jednog polimernog materijala [9].

Spektroskopske tehnike

Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. scanning electron microscopy) u kombinaciji sa detektorom X-zraka za elementarnu analizu (eng. energy dispersive X-ray spectroscopy) se široko primenjuju za karakterizaciju i elementarnu analizu čestica uključujući i MP [11]. Ova tehnika koristi snop elektrona visokog intenziteta i skenira površine ciljanih analita. Može se koristiti za identifikaciju MP i NP, kao i organskih zagađujućih supstanci adsorbovanih na površinu MP i NP. Da bi vizuelizacija bila moguća površina analita mora da provodi električnu energiju što se postiže premazivanjem analita provodljivim materijalima kao što su paladijum, platina, volfram i zlato, ali to može dovesti do pogrešne klasifikacije plastičnih čestica. Van Cauwenberghe i sar. (2013) i Fries i sar. (2013) su ovom tehnikom izvršili razdvajanje MP u rasponu veličina od 1 µm do 1 mm Nedostatak ove tehnike je otežana analiza termalno nestabilnih polimera (polivinil alkohol - PVA i polivinil hlorid - PVC) [22,23]. Dinamičko rasejanje svetlosti (eng. Dynamic light scattering – DLS) primenjuje laserski zrak koji prolazi kroz tečnu suspenziju koja sadrži čestice analita koje rasipaju upadno zračenje pod različitim uglovima. Braunovo kretanje detektovanih čestica indukuje promenu frekvencija svetlosti koja varira u zavisnosti od veličine čestica. Promena frekvencije svetlosti rezultuje vremenski zavisnim promenama intenziteta rasejane svetlosti. Kao neinvazivna tehnika koja se može primeniti na širokom spektru tečnih uzoraka uz primenu relativno malih zapremina, DLS ima primenu u različitim naučnim granama, a posebno u ispitivanju koloidnih osobina mikročestica i nanočestica. Shodno tome DLS se koristi i u analizi MP i NP. Ukoliko su u ispitivanom uzorku prisutne velike i male čestice, veće čestice će mnogo intenzivnije rasejavati svetlost od manjih i na taj način ometati njihovu detekciju [9].

Dve najčešće primenjivane tehnike za karakterizaciju MP su infracrvena i Ramanova spektroskopija. Obe tehnike zahtevaju male količine uzoraka za analizu uz minimalnu pripremu, a mogu se primenjivati za identifikaciju čestica većih od 1 µm (Ramanova spektroskopija), odnosno 10 µm (infracrvena spektroskopija). Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (eng. Fourier-transform infrared spetroscopy – FTIR) se često koristi za kvalitativnu analizu MP pošto se tip polimera može brzo i direktno odrediti kada se snimljeni spektri uzorka uporede sa ranije snimljenim spektrima poznatih polimera. Ovom tehnikom se mogu identifikovati i funkcionalne grupe prisutne u polimerima MP [18]. FTIR može biti pogodan za identifikaciju obojene MP čiji pigmenti mogu da fluoresciraju i ometaju Ramanove spektre [19]. Četiri glavne tehnike FTIR analize koje se primenjuju su transmisija, difuzna refleksija, prava spekularna adsorpcija i oslabljena totalna refleksija (engl. Attenuated total reflection – ATR) [3]. Režim difuzne refleksije je idealan za uzorke finog praha veličine do 10 µm. Deblji uzorci ili oni koji jako apsorbuju infracrveno zračenje obično se analiziraju ATR režimom, dok se za relativno tanke uzorke primenjuje transmisioni mod [9]. Ramanova spektroskopija je još jedna nedestruktivna tehnika koja se zasniva na neelastičnom rasejanju fotona iz monohromatskog izvora svetlosti, najčešće lasera, da bi se pružile strukturne informacije o makroskopskim polimerima. To je poželjna metoda za identifikaciju malih čestica (manjih od 20 µm). Za detekciju MNP kada se koristi u kombinaciji sa mikroskopom, naziva se µ-Raman. Slično FTIR-u, Ramanova spektroskopija pruža strukturne informacije koje otkrivaju identitet polimera i različite vrste aditiva na nedestruktivan način. Prednost ove tehnike u odnosu na FTIR je što na analizu ne utiče debljina uzorka niti prisutna vlaga, međutim fluorescencija od aditiva i pigmenata ometa identifikaciju polimera prilikom primene Ramnaove spektroskopije [3]. Zbog toga je neophodan korak prečišćavanja uzoraka radi sprečavanja fluorescencije aditiva i pigmenata kako bi identifikacija tipa polimera mikroplastičnih čestica bila jasnija [19]. Sobhani i sar. (2020) su primenjivali Ramanovu spektroskopiju kako bi potvrdili prisustvo plastičnih čestica veličine do 100 nm [24].

Hromatografske tehnike

Pirolitička gasna hromatografija sa masenom spektrometrijom (eng. Pyrolysis gas chromatography mass spectrometry – Py-GC-MS) predstavlja destruktivnu tehniku koja se primenjuje za karakterizaciju MP u smislu identifikacije tipa polimera, analizom proizvoda termičke degradacije MP [18]. Ova tehnika zahteva minimalan tretman uzorka, a u zavisnosti od vrste uzorka moguće je izvršiti i direktno injektiranje [3]. Upotreba Py-GC-MS ne omogućava određivanje broja, tipa ili morfologije MP, što zahteva prethodnu selekciju MP optičkim tehnikama. Male količine uzorka (5 – 200 µg) koje su potrebne za analizu mogu se smatrati kao prednost ove tehnike, ali isto tako ograničena količina uzorka može ugroziti reprezentativnost sastava uzorka kada se analiziraju složeni uzorci životne sredine gde je teško postići homogenost za tako malu količinu [18]. Kako bi se izbegle smetnje koje potiču od uzorka, može se izvršiti dvostruka piroliza. To podrazumeva rad pirolitičke jedinice u dva temperaturna opsega: niske temperature (80 – 350 °C) i visoke temperature (500 – 800 °C). Na nižim temperaturama se postiže korak termičke desorpcije, što pruža mogućnost ispitivanja niskomolekularnih komponenata kao što su aditivi i zaostali rastvarači kao i adsorbovanih zagađujućih supstanci, a potpuna fragmentacija polimera se izvršava na višim temperaturama [3].

Kao rezultat fragmentacije polimera i hromatografskog razdvajanja na koloni se dobija pirogram, a poređenjem hromatografskog „otiska prsta“ sa bazom poznatih polimera može se odrediti tip polimera [19].
Analiza polimera koji sačinjavaju MP i NP se može izvršiti primenom tečne hromatografije. Carraci i sar. (2023) su izvršili procenu sastava MNP u uzorcima okeanskog aerosola analizom polimera i aditiva koji sačinjavaju MNP. Analiza polimera je izvršena primenom tečne hromatografije sa izdvajanjem po veličini molekula kuplonovane sa visoko rezolucionom masenom spektrometrijom (eng. liquid chromatography size exclusion chromatography high resolution mass spectrometry – LC(SEC)-HRMS) uz primenu fotojonizacije na atmosferskom pritisku (eng. atmospheric pressure photo ionization – APPI), dok je za analizu aditiva primenjna tečna hromatografija visokih performansi kuplonovana sa visoko rezolucionom masenom spektrometrijom (eng. high performance liquid chromatography high resolution mass spectrometry – HPLC-HRMS) sa elektrosprej jonizacionim izvorom (eng. electrospray ionization – ESI) [25]. Pored spomenutih tehnika jonizacije uzoraka (APPI i ESI) za karakterizaciju MP primenjuje se i matriksom potpomognuta laserska desorpcija/jonizacija (engl. Matrix-assisted laser desorption/ionization, MALDI) u kombinaciji sa visokorezolucionom masenom spektrometrijom. Mogućnost različitih polimernih materijala sa visokom selektivnošću čini MALDI tehniku obećavajućom tehnikom u karakterizaciji kako jedinjenja adsorpovanih na MP tako i same MP [9].

Zaključak

Mikroplastika sačinjena od polimernih materijala predstavlja jednu od najzahtevnijih emergentnih zagađujućih supstanci za karakterizaciju gde najveći analitički izazov leži u pouzdanoj kvantifikaciju mikroplastike u uzorcima životne sredine. Pregledom literature učeno je da ne postoje standardizovane metode za karakterizaciju MP pre svega zbog kompleksnih transformacija kojim podležu polimerni materijali u životnoj sredini usled dejstva biotskih i abiotskih faktora, unakrsne kontaminacije (eng. cross-contamination) tokom uzorkovanja, pripreme uzoraka za analizu i same analize, heterogenog sastava MP kada se posmatra veličina čestica i hemijskog sastava, kao i mogućeg prisustva fabrički dodatih aditiva plastičnim materijalima ili adsorbovanih supstanci na njihovu površinu. S tim u vezi ovaj rad je naglasio nove i obećavajuće tehnike u karakterizaciji MP. Kada je reč o jedinicama u kojima se izražava koncentracija MP i dalje se u literaturi pojavljuju dva načina predstavljanja, masa MP i broj čestica MP po zapremini što otežava poređenje rezulta različitih studija.

Zahvalnica

Finansira Evropska unija. Izneti stavovi i mišljenja su, međutim, samo autora i ne odražavaju nužno stavove Evropske unije ili Izvršne agencije EU. Za njih se ne može smatrati odgovornim ni Evropska unija ni organ koji dodeljuje sredstva. Ova studija je sprovedena u okviru projekta TwiNSol-CECs koji je dobio sredstva iz programa Horizont Evropa u okviru ugovora o grantu br. 101059867.

Literatura

[1] Čelić, M., Farré, M., Lopez de Alda, M., Perez, S., Barceló, D., & Petrović, M. (2017). Environmental analysis: Emerging pollutants. *Liquid Chromatography: Applications: Second Edition*, *2*, 451–477.

[2] Buljovčić, M. (2022). Teški elementi i novotkrivena organska zagađujuća jedinjenja u izabranim matriksima životne sredine i procena rizika. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sadu, Tehnoloki fakultet Novi Sad

[3] Adhikari, S., Kelkar, V., Kumar, R., Halden, R. U. (2022). Methods and challenges in the detection of microplastics and nanoplastics: a mini-review. *Polymer International*, 71(5), 543–551.

[4] Lim. (2021). Microplastics are everywhere-but are they harmful? *Nature*, 593, 22–25.

[5] Zhang, W., Wang, Q., & Chen, H. (2022). Challenges in characterization of nanoplastics in the environment. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 16(1), 10–12.

[6] Stock, F., Kochleus, C., Bänsch-Baltruschat, B., Brennholt, N., & Reifferscheid, G. (2019). Sampling techniques and preparation methods for microplastic analyses in the aquatic environment – A review. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*, 113, 84–92.

[7] Liu, J. F., Liu, X., Li, Q. C., Lai, Y. J., Yu, S. J., Li, P., Zhou, X. X., Dong, L. J., Liu, X., & Yao, Z. W. (2021). Sequential isolation of microplastics and nanoplastics in environmental waters by membrane filtration, followed by cloud- point extraction. *Analytical Chemistry*, 93(10), 4559–4566.

[8] Dong, X., Liu, X., Hou, Q., & Wang, Z. (2023). From natural environment to animal tissues: A review of microplastics(nanoplastics) translocation and hazards studies. *Science of the Total Environment*, 855,158686.

[9] Fu, W., Min, J., Jiang, W., Li, Y., & Zhang, W. (2020). Separation, characterization and identification of microplastics and nanoplastics in the environment. *Science of the Total Environment*, 721, 137561.

[10] Smith M, Love DC, Rochman CM, Neff RA. Microplastics in Seafood and the Implications for Human Health. Curr Environ Health Rep. 2018 Sep;5(3):375-386.

[11] Yuan, Z., Nag, R., & Cummins, E. (2022). Human health concerns regarding microplastics in the aquatic environment - From marine to food systems. Science of the Total Environment, 823, 153730.

[12] Brebu, M. (2020). Environmental degradation of plastic composites with natural fillers-a review. *Polymers*, 12(1).

[13] Huang, D., Tao, J., Cheng, M., Deng, R., Chen, S., Yin, L., Li, R. (2021). Microplastics and nanoplastics in the environment: Macroscopic transport and effects on creatures. *Journal of Hazardous Materials*, 407 ,124399.

[14] Lončarski, M. (2020). Uticaj fizičko-hemijskih svojstava mikroplastike i odabranih perzistentnih organskih polutanata na interakcije u vodenom matriksu. Doktorska disertacija. Univerzitet u Novom Sad, Prirodno-matematički fakultet Novi Sad

[15] Stanković, J. (2022). Mikroplastika u slatkovodnim ekosistemima: *in-situ* i *ex-situ* istraživanja na odabranim model organizmima makrobeskičmenjaka. Doktorska disertacija. Univerzite u Nišu, Prirodno-matematički fakultet

[16] Shim, W. J., Hong, S. H., & Eo, S. E. (2017). Identification methods in microplastic analysis: A review. *Analytical Methods*, 9(9), 1384–1391.

[17] Primpke, S., Christiansen, S. H., Cowger, W., De Frond, H., Deshpande, A., Fischer, M., Holland, E. B., Meyns, M., O'Donnell, B. A., Ossmann, B. E., Pittroff, M., Sarau, G., Scholz-Böttcher, B. M., & Wiggin, K. J. (2020). Critical Assessment of Analytical Methods for the Harmonized and Cost-Efficient Analysis of Microplastics. *Applied Spectroscopy* 74(9) 1012-1047.
[18] Silva, A. B., Bastos, A. S., Justino, C. I. L., da Costa, J. P., Duarte, A. C., & Rocha-Santos, T. A. P. (2018). Microplastics in the environment: Challenges in analytical chemistry - A review. *Analytica Chimica Acta*, 1017, 1–19.
[19] Bank, M. (2022). Microplastic in the Environment: Pattern and porcess, Peterborough, Canada, Springer.
[20] Liu, J. F., Liu, X., Li, Q. C., Lai, Y. J., Yu, S. J., Li, P., Zhou, X. X., Dong, L. J., Liu, X., & Yao, Z. W. (2022). Sequential isolation of microplastics and nanoplastics in environmental waters by membrane filtration, followed by cloud- point extraction. *Analytical Chemistry*, 93(10), 4559–4566.
[21] Kaile, N., Lindivat, M., Elio, J., Thuestad, G., Crowley, Q. G., & Hoell, I. A. (2020). Preliminary results from detection of microplastics in liquid samples using flow cytometry. Frontiers in Marine Science, 856.
[22] Fries, E., Dekiff, J. H., Willmeyer, J., Nuelle, M. T., Ebert, M., & Remy, D. (2013). Identification of polymer types and additives in marine microplastic particles using pyrolysis-GC/MS and scanning electron microscopy. Environmental science: processes & impacts, 15(10), 1949-1956.
[23] Van Cauwenberghe, L., Vanreusel, A., Mees, J., & Janssen, C. R. (2013). Microplastic pollution in deep-sea sediments. Environmental pollution, 182, 495-499.
[24] Sobhani, Z., Zhang, X., Gibson, C., Naidu, R., Megharaj, M., & Fang, C. (2020). Identification and visualisation of microplastics/nanoplastics by Raman imaging (i): Down to 100 nm. Water research, 174, 115658.
[25] Caracci, E., Vega-Herrera, A., Dachs, J., Berrojalbiz, N., Buonanno, G., Abad, E., ... & Farré, M. (2023). Micro (Nano) Plastics in the Atmosphere of the Atlantic Ocean. Journal of Hazardous Materials, 131036.

EKOLOŠKO - TIPOLOŠKA PRIPADNOST VEŠTAČKI PODIGNUTIH SASTOJINA CRNOG BORA I AMERIČKOG JASENA U „LIPOVAČKOJ ŠUMI“ I OCENA EKOLOŠKE FUNKCIONALNOSTI

Milan Bićanin

[1]*Univerzitet u Beogradu, Šumarski fakultet, Katedra ekologija šuma, zaštita i unapređivanje životne sredine, Kneza Višeslava 1, Beograd, bicaninmilance@gmail.com*

Izvod

Kroz definisanje tipološke pripadnosti staništa na kome se nalaze veštački podignute sastojine crnog bora i američkog jasena, kao i ocene ekološko - cenološke prilagodljivosti ovih vrsta u konkretnim tipološko - stanišnim uslovima u g.j. „Lipovica“ nedvosmisleno se došlo do zaključka da stanište u odnosu na primarni tip šume pripada ekološko - tipološkim uslovima - ekološka jedinica: šuma sladuna i cera (*Quercetum farnetto - cerris*) na lesiviranoj gajnjači. Ekološki i cenološki posmatrano ove vrste, u ovim ekološko-tipološkim uslovima staništa su van svog optimuma. Stoga, sastojine ovih vrsta drveća treba restituisati sastojinama primarnog tipološkog sastava u cilju stvaranja stabilnih i funkcionalno vitalnih ekosistema.

Ključne reči: Tip šume, crni bor, američki jasen, ekološki optimum

Uvod

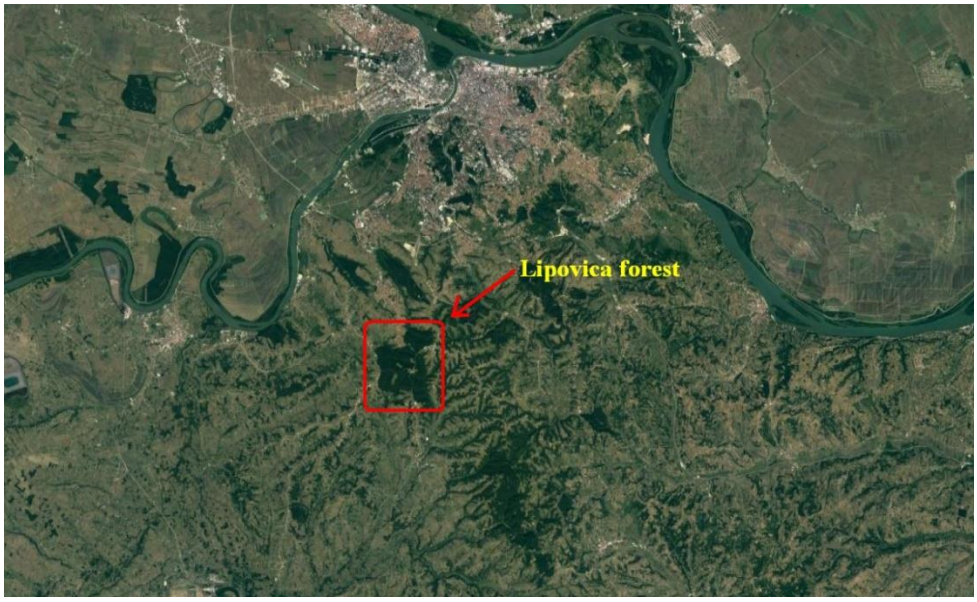
Veštački podignute sastojine lišćara i četinara u Srbiji u odnosu na tipološku pripadnost staništa s jedne, i prostornu zastupljenost s druge strane, pokrivaju tipološki različite površine, odnosno, imaju manje ili više različitu zastupljenost od lokaliteta do lokaliteta. U odnosu na ukupnu površinu šuma u Srbiji veštački podignute sastojine pokrivaju površinu od 6,1% [1]. Ekološka klasifikacija šumskih staništa [2] omogućava izbor vrsta odgovarajućih bioekoloških osobina koje će najbolje iskoristiti potencijal staništa.

Kada su u pitanju primarna staništa, onda se veštački podignute sastojine definišu kao tipovi. To upravo znači, da je prilikom pošumljavanja izbor vrste bio prilagođen prethodno definisanoj tipološkoj pripadnosti staništa, tj. podignuta sastojina je po tipološkim karakteristikama identična primarnom tipu šume, odnosno, tipu šume koji je odraz dejstva kompleksa faktora konkretnih stanišnih prilika. Ove sastojine su cenološki stabilne i nalaze se u svom optimumu pri spontanom razvoju. Takođe, u odnosu na kompleks ekoloških faktora, su veoma vitalne i nalaze se u ekološkom optimumu [3].

Najveće površine veštački podignutih sastojina (kultura) u Srbiji nalazi se na sekundarnim staništima, sa različitim ekološkim i cenološkim stanjem odnosno gazdinskim potrebama u smislu funkcionalnog optimuma. Ove sastojine se u gazdinskom smislu definišu kao gazdinske kategorije i različite sastojinske situacije (gazdinske klase) u okviru konkretnog tipa ili tipološkog staništa [3].

Definicijom tipološke pripadnosti staništa i pripadnosti konkretnom tipu šume ovih veštački podignutih sastojtojina crnog bora i američkog jasena u g.j. „Lipovica“, stvoriće se ishodište, počev od sagledavanja ekološkog i cenološkog optimuma veštački podignutih sastojina ovih vrsta na konkretnom tipu šume, hitnosti pojedinih gazdinskih postupaka u konkretnom uređajnom razdoblju, prvenstveno utvrđivanje ophodnje i potrebe restitucije vrstama primarnog stanišnog tipološkog sastava kao i opravdanost unošenja ovih veštački podignutih sastojina crnog bora i američkog jasena na staništa konkretnog tipa šume.
To će omogućiti sagledavanje realnog planskog pristupa u stvaranju stabilnih i ekološko vitalnih ekosistema u konkretnom i šire posmarano, kroz analogiju uticaja na održiv kvalitet osnovnih komponenti životne sredine, vezano za konkretnu namenu šuma.

Objekat istraživanja
Istraživanjem je obuvaćen šumski kompleks „Lipovačka šuma“ koja čini širi deo kompleksa šuma sa zaštitnim i višenamenskim sadržajem vezanim za održivost i poboljšanje kvaliteta životne sredine. U šumskom kompleksu „Lipovica“, veštački podignute sastojine zastupljene su na ukupnoj površini od 127,85 ha, odnosno, 11% ukupne površine ovoga šumskog kompleksa [4]. Najveće površine pokrivaju veštački podignute sastojine lužnjaka, crnog bora, belog jasena, krupnolisne lipe i bagrema [5].
Lipovica (šumski kompleks „Lipovačka šuma“) se nalazi na 20 km udaljenosti od grada Beograda (Slika 1). Nalazi se na nadmorskoj visini između 160 - 290 m. Osnovna ekspozicija je jugozapadna, stim što znatni deo terena čine strane potoka i uvale severne i istočne ekspozicije [5].



Slika 1. Geografski položaj lipovice u Srbiji (Bićanin, 2020.)

Srednja godišnja temperatura vazduha za posmatrani period (1990-2009. godine), iznosi 12,5°C, uz velike oscilacije (od 11,1°C do 14,0°C). Srednja vrednost temperature u vegetacionom periodu iznosi 19,0°C. Prosečno je najhladniji mesec januar, sa srednjom mesečnom vrednošću od 1,5°C, dok je najtopliji mesec avgust, sa srednjom mesečnom temperaturom od 22,8°C. U pojedinim godinama zime mogu da budu i vrlo hladne, sa temparaturom vazduha koja se spušta i do -26,2°C. Leti, temperatura vazduha može da postigne vrednost od 43,6°C [6].

Područje lipovičke šume odražava geološke karakteristike šireg područja na kome se nalazi, odnosno, šire okoline grada Beograda koja predstavlja severni obod tektonske jedinice: Šumadijsko-Kopaoničko-Vardarska zona. Geološku podlogu čine krečnjaci i dolomiti; zeleni peščari i peskoviti krečnjaci (u severnom delu kompleksa); gornjokredni fliš; gline i peskovi (zauzimaju najveću površinu ovog kompleksa); formacija donjokongerijski slojevi (deo površine na zapadu kompleksa, predstavljeni su glinom, laporcima i peskom, što uslovljava bezvodnost i čestu pojavu ručeva, a takve pojave su česte i na sarmatskoj glini. To je razlog pojave lesivirane gajnjače umesto tipične, koja bi se očekivala s obzirom na položaj i padavine Edafski faktori se karakterišu pojavom dva tipa zemljišta: lesiviranih gajnjača, pod klimatogenom šumom sladuna i cera, i smeđeg kiselog zemljišta, koje se obrazuje na geološkoj podlozi od peščara, u retkim sastojinama submontane bukve [6].
Na području Lipovice najzastupljenija je klimatogena zajednica cera i sladuna (*Quercetum farnetto-cerridis Rudski* 1949.), po poreklu najvećim delom izdanačka, a u manjem procentu zastupljene su i bukove šume u vidu grupe ekoloških jedinica brdskih šuma bukve (*Fagetum moesiacae submontanum B.Jov.* 1967.)

Metod rada

Metodološki postupak je primeren metodologiji tipološkog definisanja veštački podignutih sastojina [3]. Definisanje tipološke pripadnosti staništa na kome se nalaze veštački podignute sastojine lišćara i četinara, izvršeno je standardnim metodološkim postupkom [3,7,8].
Metod je primeren metodici tipološkog definisanja veštački podignutih sastojina. To jest, definisanje ekološko - tipološke pripadnosti staništa veštački podignutih sastojina crnog bora i američkog jasena u g.j. „Lipovica“, je izvršeno do ranga tipološke klasifikacione kategorije (ekološke jedinice), kao osnovne klasifikacione tipološke kategorije do ovog nivoa tipološke istraženosti. U tu svrhu terenski i laboratorijski je uzeto i proučeno dva pedološka profila i izvršena rekonstrukcija prirodne potencijalne vegetacije, to jest, terenski i laboratorijski je uzeto i proučeno dva fitocenološka snimaka.
Takođe, definisana je tipološka pripadnost staništa veštački podignutih sastojina crnog bora i američkog jasena i u odnosu na krupnije tipološke klasifikcione kategorije sa osnovnim ulazom, definisanom ekološkom celinom i ekološkom jedinicom.
Dakle, u potpunosti je definisana tipološka pripadnost staništa ovih sastojina u odnosu na tipološki klasifikacioni sistem šuma Srbije [9].
Ostvareni produkcioni efekti ovih kultura i prilagodljivost konkretnim ekološko - tipološkim stanišnim uslovima i ekološka vitalnost u tom smislu, iskazani su preko taksacionih pokazatelja. Taksacioni pokazatelji su utvrđeni standardnim dendrometrijskim postupkom.

Analiza

Za analizu međusobnog ekološko-cenološkog odnosa obuhvaćene su veštački podignute sastojine crnog bora i američkog jasena na staništu primarnog tipa šume sladuna i cera (*Quercetum farnetto-cerridis Rud*. 1949.) na gajnjači.

Osnovno opredeljenje za ovu analizu je zastupljenost veštački podignutih sastojina u ukupnoj zastupljenosti u „Lipovačkoj šumi“ s jedne kao i specifičnost bioekologije veštački podignutih vrsta u smislu prilagodljivosti na stanišne karakteristike ovog tipa šume i funkcionalna vitalnost, što omogućuje realno sagledavanje i ishodišni osnov u planskim osnovama i prioritetnosti funkcionalnog planiranja u odnosu na vrste koje čine strukturu primarnog tipa šume, u ovom slučaju tipa šume sladuna i cera (*Quercetum farnetto-cerridi*s) na gajnjači. Veštački podignute sastojine crnog bora i američkog jasena su starosti 55 godina.
Za karakterisanje i analizu ekološkog cenološkog odnosa vrsta u veštački podignutim sastojinama i njihove prilagodljivosti i ekološko-funkcionalne održivosti na tipu šume sladuna i cera (*Quercetum farnetto-cerridis*) na gajnjači, korišćena je analiza floističkog sastava. Za analizu floističkog sastava istraživanih površina korišćeni su fitocenološki snimci [4]., koji su urađeni standardnom metodom Braun Blankea [10]. Nazivi sintaksona su dati prema Tomić i Rakonjac [11]. Za analizu ekološkog odnosa korišćen je metodološki postupak pri tipološkom definisanju šuma i tipološkom definisanju veštački podignutih sastojina na staništima različitih tipova šuma [3].

Pezultati istraživanja i diskusija

Floristički sastav veštački podignute sastojine američkog jasena je vezan za pedološki profil 10/14. Poznato je, a utemeljeno kroz dugotrajna istraživanja stacioniranog karaktera da stanje šuma, delova šuma i šumskih celina u konkretnom objektu odražavaju direktno stanje životne sredine i njenih vezivnih komponenti. To proizilazi iz zastupljenosti šumskih ekosistema (27% ukupne površine kopna) i njihove dinamičke strukture.
Šuma sama po sebi ne obezbeđuje funkcionalnost (ekološku i svaku drugu funkcionalnost) samim postojanjem. Stoga se planske koncepcije planiranja gazdovanja (polifunkcionalno planiranje) vezuju za optimalno stanje konkretnih delova i šume u celini za obezbeđivanje konkretne funkcije šume u datim uslovima (različite funkcije). Osnovno polazište u tom smislu je ishodišno ekološko - cenološko stanje planskog dela šume ili šumskog kompleksa u celini. Konkretna istraživnja u g.j. „Lipovica“, dala su smernice za ciljeve i planske mere za optimalizaciju i ekološku održivost kranji cilj.
Veštački podignuta sastojina američkog jasena se nalazi na staništu šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto - cerridis*) na lesiviranoj gajnjači.
Ekološko-Cenološki posmatrano američki jasen na ovom staništu je veoma male vitalnosti. Naime, strukturna zastupljenost vrsta ukazuje na prisustvo vrsta primarnog tipa šume sa veoma izraženom brojnošću i to već od prvog sprata a naročito, zastupljenost indikatorskih vrsta u tom smislu, u drugom, odnosno, trećem spratu.

Slika 2.- Veštački podignuta sastojina američkog jasena (Foto: Bićanin, 2014.)

I sprat: *Fraxinus ornus* 2.1; *Carpinus betulus* +; *Robinia pseudoacacia* +; *Quercus cerris* +; *Fraxinus americana* 2.2.
II sprat: *Acer campestre* 1.1; Robinia pseudoacacia +; *Fraxinus ornus* 1.1; *Evonymus europaeus* +.2; *Crataegus monogyna* +; *Crataegus oxyacantha* +; *Ulmus minor* +.
III sprat: pokrovnost 0.7: *Acer campestre* +; *Robinia pseudoacacia* 1.1; *Glechoma hirsuta* 1.1; *Carpinus betulus* +.2; *Fraxinus ornus* +.2; *Evonymus europaeus* +.2; *Cornus sanguinea* +; *Quercus cerris* +; *Ulmus minor* +; *Hypericum perforatum* +.2; *Prunus cerasifera* +; *Geranium robertianum* +.2; *Clematis vitalba* +; *Cardamine impatiens* +; *Helleborus odorus* +; *Viola sylvestris* +.2; *Tamus communis* +.
Floristički sastav veštački podignute sastojine crnog bora je vezan za pedološki profil 3/14.
Veštački podignuta sastojina crnog bora se nalazi na staništu šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto - cerridis*) na lesiviranoj gajnjači.
Strukturna zastupljenost vrsta ukazuje na prisustvo vrsta primarnog tipa šume sa veoma izraženom brojnošću i to, zastupljenost indikatorskih vrsta u drugom, odnosno, trećem spratu.
I sprat: *Pinus nigra* 3.3; *Carpinus betulus* +; *Ulmus minor* 1.1
II sprat: *Fraxinus ornus* +.2; *Carpinus betulus* +; *Acer pseudoplatanus* +.2; *Tilia tomentosa* +.2; *Cornus mas* +.2; *Ulmus minor* +
III sprat: pokrovnost 0.6; *Melica uniflora* 2.2; *Viola sylvestris* +.2;*Cornus sanguinea* +.2; *Acer pseudoplatanus* +.2; *Carpinus betulus* +; *Ulmus minor* +.2; *Tilia tomentosa* +; Rubus *hirtus* 1.2; *Circaea lutetiana* +.2; *Geranium robertianum* +.2; *Dryopteris filix-mas* +.2; *Polystichum aculeatum* +.2; *Hedera helix* +; *Clematis vitalba* +; *Tamus communis* +; *Ajuga reptans* +.2; *Sambucus nigra* +; *Scutellaria altissima* +.2; *Stellaria media* +.2

Slika 3.- Veštački podignuta sastojina crnog bora (Foto: Bićanin, 2014.)

Šuma sladuna i cera u starosti 55 godina u konkretnim ekološko - tipološkim uslovima postiže zapreminu od 190 $m^3 \cdot ha^{-1}$, a srednje sastojinske visine se kreću od 16,9 (sladun), odnosno, 20,5 (cer) [12].

Ekološki posmatrano američki jasen na staništu šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto - cerridis*) na lesiviranoj gajnjači je izvan svog optimuma.

Naime, u strukturnoj izgrađenosti ova vrsta, u navedenoj starosti, učestvuje u ukupnoj zapremini sa svega 33,8%. Ostatak u ukupnoj strukturnoj izgrađenosti čine vrste uglavnom, primarnog tipološkog sastava, (crni jasen sa 24% učešća u zapremini i ostali lišćari sa 11,2%) koje pokazuju značajno veću cenološku stabilnost i vitalnost na ovom staništu.

Takođe, osim vrsta primanog ekološko - tipološkog sastava spontano se javlja i gorski javor koji na ovom ekološko - tipološkom staništu pokazuje veoma veliku ekološko - cenološku prilagodljivosti u ukupno ostvarenim produkcionim efektima učestvuje sa 12,29%

U strukturnoj izgrađenosti crni bor, u navedenoj starosti, učestvuje u ukupnoj zapremini sa 63,25%. Ostatak u ukupnoj strukturnoj izgrađenosti čine vrste uglavnom, primarnog tipološkog sastava, (sladun i cer sa 4,58% učešća u zapremini i ostali lišćari sa 26,13%) koje pokazuju veću cenološku stabilnost i vitalnost na ovom staništu.

Tabela 1.- Osnovni taksacioni pokazatelji sastojina sladuna i cera i veštački podignutih vrsta

u 55. godini						
Vrsta drveta	N/ha	g ($m^2 \cdot ha^{-1}$)	dg (cm)	hg (m)	V ($m^3 \cdot ha^{-1}$)	I_{vt} ($m^3 \cdot ha^{-1}$)
sladun	576	12,2	16,2	17,2	102,0	2,6
cer	203	8,9	23,3	20,9	87,0	2,7
u 55. godini						
američki jasen	174	7,4	23,7	13,8	37,9	0,6
u 55. godini						
crni bor	458	22,9	25,1	19,1	178,1	7,5

Cenološki posmatrano ove sastojine su van svog optimuma, jer već se pojavljuju vrste primarnog tipološkog sastava u strukturnoj zastupljenošću vrsta, od prvog do trećeg sprata.

Zaključak

Shodno metodici tipološkog definisanja staništa veštački podignutih sastojina crnog bora i američkog jasena u g.j. „Lipovica“, određena je tipološka klasifikaciona pripadnost u odnosu na tipološki klasifikacioni niz počev od ulazne i najkrupnije do konkretne klasifikacione celine, za ovaj nivo istraženosti, odnosno, definisano je klasifikaciono mesto u tipološkom klasifikacionom sistemu.

- Kompleks (pojas) kserotermofilnih sladunovo - cerovih i drugih tipova šuma
- Ceno - ekološka grupa tipova šuma sladuna i cera *(Quercion frainetto Horv.*54) na smeđim i lesiviranim zemljištima
- Grupa ekoloških jedinica tipičnih šuma sladuna i cera (*Quercetum frainetto - cerris Rud* 49) na različitim smeđim i lesiviranim zemljištima
- Ekološka jedinica: tipična šuma sladuna i cera (*Quercetum frainetto - cerridis aculeatetosum*) na lesiviranoj gajnjači [12].

Veštački podignute sastojine američkog jasena i crnog bora, u konkretim ekološko - tipološkim stanišnim uslovima, nalaze se van cenološkog optimuma i u tom smislu pokazuju slabu vitalnost i stabilnost. Strukturna zastupljenost vrsta ukazuje na prisustvo vrsta primarnog tipa šume sa veoma izraženom brojnošću, i to već od prvog sprata, a naročito, zastupljenost indikatorskih vrsta, u drugom, odnosno, trećem spratu.

Rukovodeći se prioritetnim ciljevima gazdovanja kompleksom šuma Lipovica, sastojine ovih vrsta drveća treba restituisati autohtonim vrstama, odnosno, prvenstveno vrstama primarnog ekološko - tipološkog sastava, u cilju stvaranja ekološki stabilnih i proizvodno visokovrednih sastojina sa optimalnom iskorišćenošću proizvodnog potencijala staništa i obezbeđivanja funkcionalne optimalnosti.

Literatura

[1] Banković, S., Medarević, M., Pantić, D., Petrović, N., Šljukić, B., Obradović, S. (2009). Šumski fond Republike Srbije. Glasnik Šumarskog fakulteta 100, Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet, Beograd (7-30).

[2] Jović, N., Tomić, Z., Burlica, Č., Jovanović, B., Jović, D., Grbić, P., Jović, P. (1995). Ekološka klasifikacija neobraslih površina šumskih staništa i izbor vrsta za pošumljavanje „Potencijali šuma i šumskih područja i njihov značaj za razvoj Srbije“, Šumarski fakultet, Univerziteta u Beogradu, Beograd (43-62).

[3] Milošević, R. (2012). Tipologija šuma. Praktikum. Šumarski fakultet u Beogradu 1. izd. - Beograd. Planeta print.- 150 str. ilustr.; 24cm (ISBN 978-86-7299-193-2, CIP 630* 18(075.8), COBISS.SR-ID 188910092).

[4] Bićanin, M. (2015). Tipološka pripadnost i stanje veštački podignutih sastojina G.J. „Lipovica“. Master rad. Beograd, Univerziteta u Beogradu, Šumarski fakultet, Odsek za šumarstvo, 2015.

[5] Posebna osnova gazdovanja šumama za gazdinsku jedinicu „Lipovica“ (2011-2020).

[6] Vukin, M. (2017). Ocena kvaliteta veštački podignute sastojine belog jasena u zaštićenom području “Lipovička šuma - Dugi rit”. Šumarstvo, br. 3-4, Beograd, vol. LXLX, 85-102.

[7] Jović, D., Jovanović, B., Jović, N., Stefanović, V., Burlica, Č., Cestar, D., Gašperšič, F. (1976). „Primena tipologije u savremenom gazdovanju šumama u Jugoslaviji“. Simpozijum o primeni tipologije. Šumarski fakultet, Beograd, i Glasnik Šumarskog fakulteta (posebno izdanje), br. 53, str. 5-23.

[8] Jović, N., Tomić, Z., Jović, D. (1996). Tipologija šuma. Udžbenik. Šumarski fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd
[9] Jović, N., Tomić, Z., Jović, D. (2009). Tipologija šuma. Udžbenik. Univerzitet u Beogradu - Šumarski fakultet, Beograd.
[10] Braun-Blanquet, J. (1964). Pflanzensoziologie, Grundzüge der Vegetationskunde, 3rd ed., Springer, Wien, New York, 865 str.
[11] Tomić, Z., Rakonjac, LJ. (2013). Šumske fitocenoze Srbije. Institut za šumarstvo. Univerzitet Singidunum-Fakultet za primenjenu Ekologiju Futura, Beograd.
[12] Vučković, M., Stamenković, V., Stajić, B. (2000). Elementi izgrađenosti i rasta izdanačkih sastojina - neophodni parametri za definisanje privrednih i ekoloških ciljeva. Šumarstvo br. 4 - 5, Beograd (39 - 47).

EKOLOŠKI-PRIHVATLJIVA KATALITIČKA KOMBINACIJA CaO/TRIETANOLAMIN U SINTEZI ETIL-ESTARA MASNIH KISELINA IZ OTPADNIH ULJA SUNCOKRETA

Dragan Z. Troter[1], Dušica R. Đokić-Stojanović[2], Aleksandra B. Cvejić[1], Tatjana R. Veličković[1], Zoran B. Todorović[1], Olivera S. Stamenković[1], Vlada B. Veljković[1,3]

[1]Tehnološki fakultet, Univerzitet u Nišu, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija, drtroter@gmail.com
[2]Farmaceutsko hemijska industrija Zdravlje AD, Vlajkova 199, 16000 Leskovac, Srbija
[3]Srpska akademija nauka i umetnosti, Knez Mihailova 35, 11000 Beograd, Srbija

Izvod

Etanoliza različitih otpadnih ulja suncokreta katalizovana komercijalnim CaO je ubrzana u prisustvu trietanolamina. Reakcija je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešalicom pri umerenim reakcionim uslovima. Visok prinos etil-estara masnih kiselina postignut je nakon samo 20 min. Pored toga, izdvojena CaO pasta je zadržala katalitičku aktivnost, pružajući sadržaj etil-estara masnih kiselina preko 90 %. Pošto su CaO i trietanolamin jeftine, bezbedne i „zelene" komponente, njihov kombinovani katalitički sistem se preporučuje za dobijanje etil-estara masnih kiselina iz otpadnih i nejestivih ulja sa niskim sadržajem slobodnih masnih kiselina.

Ključne reči: Biodizel, otpadno ulje, šaržni proces, transesterifikacija, trietanolamin

Uvod

Biodizel, biobnovljiva i ekološki prihvatljiva alternativa dizel gorivu fosilnog porekla, industrijski se najčešće proizvodi transesterifikacijom triacilglicerola iz različitih prirodnih sirovina metanolom u prisustvu homogenih baznih katalizatora. Iako pruža niz pogodnih svojstava (veći cetanski broj, manje dima, prašine, ugljenikovih i sumpornih oksida i ugljovodonika pri sagorevanju, veći stepen biodegradabilnosti i bezbednosti za transport i skladištenje), glavni problem njegove masivnije komercijalne primene je cena proizvodnje, koja zavisi od same prirode sirovine, proizvodnog kapaciteta i primenjene tehnologije [1,2]. Cena odabrane sirovine predstavlja čak do 70 % ukupne cene tehnološkog procesa proizvodnje biodizela. Tzv. sirovine „prve" generacije (jestiva ulja uljarica poput palme, suncokreta, uljane repice i soje), iako prvi izbor u industrijskoj proizvodnji biodizela, su tema oštrih diskusija usled dileme „hrana ili gorivo" koja vodi poskupljenju i biodizela i jestivih ulja. Dodatni problem je i negativan ekološki uticaj, jer povećana potražnja za jestivim uljaricama zahteva i veću površinu obradivog zemljišta za njihovo gajenje koja se obezbeđuje krčenjem šuma, što rezultira klimatskim promenama i narušavanju biodiverziteta. Sa druge strane, iskorišćavanje sirovina „druge" generacije (nejestivih i korišćenih ulja, masti i loja) preveniraju prehrambenu krizu, čineći proces proizvodnje biodizela isplativijim. Pored niže cene od sirovina „prve" generacije, njihovim iskorišćenjem se rešava i problem njihovog odlaganja. Kako bi se koristile u bazno-katalizovanoj transesterifikaciji, ove sirovine moraju imati kiselinski broj niži od 2 mg KOH/g. Naime, slobodne masne kiseline podležu saponifikaciji u prisustvu baznog katalizatora, a nagrađeni sapuni otežavaju separaciju proizvoda reakcije, smanjujući prinos biodizela i efikasnost procesa, dok tehnološki proces poskupljuje [1,2].

Zamena metanola etanolom u proizvodnji biodizela se opravdava manjom toksičnošću etanola, većom rastvorljivošću u uljima i njegovog dobijanja iz otpadnih biomasa bogatih skrobom, celulozom i lignocelulozom. Etil-estri masnih kiselina predstavljaju potpuno agrarno gorivo sa većim toplotnim sadržajem i cetanskim brojem, većom oksidativnom stabilnošću, nižim jodnim brojem, boljim lubrikantnim svojstvima i nižim temperaturama zamagljenja i tečenja nego metil-estri masnih kiselina, manjom emisijom izduvnih gasova i većom biorazgradivošću u vodi. Međutim, etanolizu karakterišu duže trajanje, veća cena i potrošnja energije, otežano razdvajanje etil-estara masnih kiselina i glicerola iz reakcione smeše, ali i veći uticaj vode na prinos etil-estara koji su viskozniji i većeg kiselinskog broja. Zato se današnja istraživanja dobijanja biodizela etanolizom fokusiraju na rešavanje ovih problema [1,3].

Heterogeni katalizatori, za razliku od homogenih, su čvrsti i posebna su faza, odvojena od reakcione smeše, što omogućava njihovo lakše izdvajanje. Mogu se koristiti u više uzastopnih ciklusa šaržnog procesa dobijanja biodizela, kao takvi ili nakon regeneracije njihove katalitičke aktivnosti termalnim ili hemijskim postupcima. Proizvedeni glicerol je čistiji u odnosu na glicerol iz homogeno-katalizovanih postupaka, što olakšava njegovu dalju upotrebu u druge industrijske svrhe. Heterogeni katalizatori se dobijaju iz jeftinih i otpadnih sirovina biljnog i životinjskog porekla, pa je velika pažnja usmerena ka ovim istraživanjima. Međutim, primena heterogenih katalizatora ima i svojih nedostataka, poput delimičnog ispiranja katalitički aktivnih centara i narušavanja mikrostrukture katalizatora, kao i taloženja organskih jedinjenja iz reakcione smeše na njihovoj površini (tzv. „trovanje“ katalizatora). Heterogeno-katalizovani postupci dobijanja biodizela odigravaju se pri intenzivnijim reakcionim uslovima, brzine reakcija su manje, pa je za postizanje visokog prinosa estara potrebno duže vreme. Ipak, ukupni troškovi proizvodnje biodizela manji su u slučaju heterogeno-katalizovanih postupaka, a izborom odgovarajućeg katalizatora utrošak energije se smanjuje. Heterogeni katalizatori su manje korozivni i toksični, samim tim i ekološki prihvatljiviji. Iz ove grupe katalizatora najveću primenu ima CaO zbog višestrukih pogodnosti: niska cena, netoksičnost, jednostavnost pripreme uz mogućnost dobijanja iz jeftinih prirodnih materijala i otpada iz različitih grana industrije. Prevođenjem industrijskih otpada u jeftine i efikasne katalizatore rešava se problem njihovog odlaganja i skladištenja. Primeri sirovina za dobijanje katalizatora bogatih CaO su krečnjak, građevinski otpadi, industrijski pepeli, ljuske i koštice biljaka, skeletne strukture beskičmenjaka i kičmenjaka itd. [1,4].

Ubrzanje heterogeno-katalizovane transesterifikacije postiže se dodatkom kosolvenata, koji doprinose boljoj rastvorljivosti ulja i alkohola, pa se višefazni sistem prevodi u jednofazni. Reakciona smeša sa kosolventom ne zahteva intenzivno mešanje, dok se postiže ubrzanje reakcije zbog nestanka međufaznog otpora prenosu mase u heterogenom dvofaznom sistemu. Prisustvo kosolventa pozitivno utiče i na razdvajanje faza i separaciju glicerola nakon reakcije [1,5,6].

Među različitim rastvaračima, trietanolamin se pokazao izrazito efikasnim kosolventom za dobijanje etil-estara masnih kiselina [6,7]. Trietanolamin je jeftin, ,,zeleni“ i ekološki prihvatljiv aminoalkohol, široke primene u hemijskoj, kozmetičkoj i farmaceutskoj industriji kao rastvarač, pufer i surfaktant [7].

U ovom radu glavni cilj je primena katalitičke kombinacije CaO/trietanolamin u sintezi etil-estara masnih kiselina iz različitih otpadnih ulja suncokreta. Reakcija je izvedena u šaržnom reaktoru sa mešalicom pri optimalnim reakcionim uslovima dobijenim za rafinisano ulje suncokreta [7]. Radi poređenja efikasnosti katalitičkog sistema izvedene su i reakcije transesterifikacije dva različita jestiva ulja suncokreta etanolom pri identičnim uslovima. Takođe je testirana katalitička aktivnost izdvojenog CaO katalizatora (bez ikakvog pretretmana) u transesterifikaciji istih ulja etanolom.

Eksperimentalni deo

Hemikalije

Odabrane sirovine „druge“ generacije su otpadna korišćena ulja suncokreta, sakupljena nakon prženja iz dva različita domaćinstva (u Leskovcu i Zemunu), kao i komercijalno rafinisano ulje (Dijamant, Zrenjanin) kome je istekao rok upotrebe i neprikladno je za konzumaciju. Otpadna ulja su pre upotrebe u transesterifikaciji proceđena kroz sterilnu gazu radi uklanjanja čvrstih nečistoća. Radi poređenja, reakcije su izvršene i sa rafinisanim jestivim uljima suncokreta (proizvedena od strane dva proizvođača). Čiste korišćene hemikalije su apsolutni etanol (99,5%, Lachema, Neratovice, Češka Republika), komercijalni CaO (99%, Centrohem, Stara Pazova, Srbija), trietanolamin (99%, Centrohem, Stara Pazova, Srbija) i koncentrovana HCl (Zorka Pharma, Šabac, Srbija). Komercijalni CaO je termički aktiviran na 550 °C tokom 120 min u peći za žarenje (Carbolite Type CWF 13113), kako bi se osiguralo dominantno prisustvo CaO faze, a izbeglo prisustvo $CaCO_3$ i $Ca(OH)_2$ nagrađenih kontaktom CaO sa atmosferskim CO_2 i vlagom. Nakon aktivacije CaO je čuvan u zatvorenoj bočici od tamnog stakla u eksikatoru sa $CaCl_2$. Za analizu su korišćeni rastvarači HPLC stepena čistoće: metanol (LGC Promochem, Wesel, Nemačka), *n*-heksan i 2-propanol (JT Baker, Center Valley, Pensilvanija, SAD). Standardi smeše etil-estara (palmitinske, stearinske, oleinske, linolne i linolenske kiseline, po 20 % od svakog estra), monooleina, dioleina i trioleina kupljeni su od Sigma Aldrich (Sent Luis, SAD).

Procedura transesterifikacije

Na sobnoj temperaturi pri atmosferskom pritisku trietanolamin, etanol i CaO su prebačeni u šaržni reaktor (dvogrli stakleni balon zapremine 250 ml) sa magnetićem, koji je uronjen u stakleno kupatilo ispunjeno destilovanom vodom. Veći otvor balona je prikačen na povratni kondenzator, pričvršćen na stalak metalnim štipaljkama. Voda je zagrejana na željenu temperaturu, kontrolisanu termometrom uronjenim u kupatilo sa tačnošću merenja ±0,1 °C. Suspenzija je termostatirana 30 minuta na željenoj temperaturi, nakon čega je zagrejano ulje sipano u balon. Posle dodavanja ulja uključujeni su mešalica i štoperica. U definisanim vremenima uzorci reakcione smeše (1 cm^3) su uzimani mikropipetom i prebačeni u obeležene ependorfe sa 5 M vodenim rastvorom HCl radi neutralizacije CaO i stopiranja reakcije, koje su potom centrifugirane u centrifugi (Sigma 2-6E, Nemačka; 3500 min^{-1}, 10 min). Gornji sloj (etil-estarska frakcija) je izvlačena mikropipetom i razblažena u smeši 2-propanol/*n*-heksan (5:4 v/v) u odnosu 1:200, a zatim filtrirana kroz mikrofilter (0,45 µm, Millipore). Filtrat je čuvan u frižideru radi kasnije kvalitativne i kvantitativne analize sastava. Reakcije su izvedene u duplikatu.

Izdvajanje i ponovno korišćenje CaO katalizatora

Da bi se proverio efekat aktivacije CaO katalizatora pomoću trietanolamina i testirala njegova aktivnost, izvedeni su eksperimenati pod identičnim reakcionim uslovima, ali bez prisustva trietanolamina. Nakon reakcije reakciona smeša je prebačena u plastičnu ependorfu i centrifugirana, nakon čega su gornji i srednji sloj dekantovani. Izdvojena CaO pasta je sipana u balon sa magnetićem u koji je dodat samo etanol. Radi pojeftinjenja procesa izdvojena CaO pasta nije podvrgnuta niti jednom tretmanu prečišćavanja (ispiranje rastvaračima ili ponovno žarenje u peći). Nakon termostatiranja od 30 min dodata je određena količina prethodno zagrejanog ulja. Procedura uzimanja uzoraka za analizu je identična kao u originalnoj reakciji. Reakcije sa svim uljima su izvedene u duplikatu.

Analitičke metode

Gustine ulja su određene piknometrijski na 20 °C, a kiselinski brojevi prema standardnim metodama za masti i ulja [8]. Sastav reakcione smeše je određen metodom tečne hromatografije visokih performansi (HPLC) pomoću hromatografa Agilent 1100 Series opremljenim degaserom, binarnom pumpom, termostatiranom kolonom (Zorbax Eclipse XDB-C18, 4,6x150 mm, 5 µm) i UV/VIS detektorom. Protok smeše metanola (rastvarač A) i 2-propanol/*n*-heksan (5/4 v/v, rastvarač B) je bio 1 cm^3/min, sa linearnim gradijentom od 100 % A do 40 % A + 60 % B za 15 min (zapremina uzorka 20 µl, temperatura kolone 40 °C za sve uzorke). Komponente su detektovane na 205 nm. Kalibracione krive dobijene korišćenjem standardne smeše etil-estara masnih kiselina i standardom triacilglicerola korišćene su za kvantifikaciju etil-estara masnih kiselina i triacilglicerola [9]. Sadržaji etil-estara masnih kiselina, triacilglicerola, diacilglicerola i monoacilglicerola izračunati su iz površina pikova.

Rezultati i diskusija

Iako uspešna, CaO-katalizovana etanoliza ulja suncokreta je spora reakcija usled ograničenog prenosa mase na početku reakcije, samim tim i spore konverzije triacilglicerola [9]. Sadržaj etil-estara masnih kiselina od oko 90 % se postiže tek nakon 4 h, pa je primena trietanolamina kao kosolventa radi ubrzanja reakcije opravdana.

Upotrebom korišćenih otpadnih ulja iz domaćinstava postignut je visok sadržaj etil-estara masnih kiselina nakon samo 20 min, što je i očekivano, s obzirom da su korišćena ulja sirovine prihvatljivih vrednosti kiselinskog broja (manjih od 2 mg KOH/g ulja). Sličan uspeh primetan je nakon korišćenja rafinisanog nekorišćenog ulja kome je istekao rok trajanja, koje je imalo najveću vrednost kiselinskog broja. Produžavanjem reakcija za još 5 min sadržaj etil-estara masnih kiselina se samo neznatno povećava.

Tabela 1. Podaci o poreklu i fizičko-hemijskim svojstvima ulja suncokreta, uz sadržaj etil-estara masnih kiselina (%) nakon definisanih vremenskih intervala reakcija transesterifikacija

Sirovina i opis	Gustina (kg/m^3)	Kiselinski Broj (mg KOH/g)	Sadržaj etil-estara masnih kiselina (%)			
			20 min	25 min	20 min	25 min
			CaO/trietanolamin[a]		Izdvojena CaO pasta[b]	
Korišćeno otpadno, sakupljeno Iz domaćinstva u Leskovcu	916	0,41	97,2±0,5	98±0,3	93±0,4	93,3±0,3
Korišćeno otpadno, sakupljeno Iz domaćinstva u Zemunu	917	0,49	96±0,8	96,6±0,4	92±0,3	93±0,5
Rafinisano nekorišćeno (istekao rok trajanja)	917	0,66	96,5±0,6	97±0,5	90±0,8	91,8±0,4
Rafinisano jestivo (Dijamant, Zrenjanin)	920	0,29	98±1,1	98,5±0,7	94±0,5	94,8±0,2
Rafinisano jestivo (Alloro, Aman d.o.o., Beograd)	922	0,25	98,5±0,5	99±0,3	94,7±1	95,2±0,4

[a] Reakcioni uslovi: temperatura 75 °C, molski odnos etanol:ulje 9:1, CaO koncentracija 1,374 $mol \cdot dm^{-3}$, masa trietanolamina 30 % (u odnosu na masu ulja), brzina obrtaja 600 min^{-1}

[b] Reakcioni uslovi: temperatura 75 °C, molski odnos etanol:ulje 9:1, brzina obrtaja 600 min^{-1}

Trietanolamin se pokazao najefikasnijim kosolventom u ranijim istraživanjima transesterifikacije rafinisanog jestivog suncokretovog ulja etanolom [5]. Prisustvo trietanolamina pozitivno utiče na reakciju etanolize od samog početka povećanjem mešljivosti ulja i etanola, čime je početni (indukcioni) period reakcije skraćen, brzina reakcije veća, a konačni sadržaj etil-estara masnih kiselina veći za kraće vreme. Trietanolamin može interagovati sa vodom i glicerolom, potencijalno formirajući eutektičku smešu koja povlači sintetisani glicerol iz reakcione smeše, pa se brzina povratne reakcije smanjuje [7,9]. Samim tim, favorizuje se reakcija generisanja etil-estara masnih kiselina. Takođe, trietanolamin poseduje jači afinitet prema vodi, pa je verovatnoća odigravanja hidrolize triacilglicerola i saponifikacije smanjena [7]. Etil-estri sintetisani tokom perioda spore reakcije kao kosolventi dodatno poboljšanju mešljivost reaktanata [10].
Pored katalitičke aktivnosti, za potencijalnu primenu CaO u industriji posebno je važna mogućnost njegove višestruke upotrebe. U reakcijama u kojima je korišćena izdvojena CaO pasta kao katalizator primetan je blagi pad sadržaja etil-estara masnih kiselina. Ovi rezultati su očekivani jer CaO pasta sadrži kalcijum-etoksid, kalcijum-digliceroksid i druge katalitički-aktivne vrste na bazi kalcijuma, ali i nečistoće koje blokiraju deo dostupnih katalitički-aktivnih centara [5,7,9]. Pored toga, deo kalcijumovih katalitički-aktivnih jedinjenja zaostaje u tečnim frakcijama reakcione smeše usled nepotpunog izdvajanja [7]. Ipak, sadržaj etil-estara masnih kiselina preko 90 % karakteriše izdvojenu CaO pastu kao katalitički aktivnu.

Zaključak

Korišćena otpadna ulja suncokreta iz različitih domaćinstava (kao sirovine „druge“ generacije) uspešno su transesterifikovana etanolom u prisustvu katalitičkog sistema CaO/trietanolamin pri umerenim reakcionim uslovima u šaržnom reaktoru. Visok prinos etil-estara masnih kiselina za kratko vreme reakcije i održana katalitička aktivnost iskorišćene CaO paste opravdavaju dizajnirani proces. Katalitički sistem se može koristiti i za transesterifikaciju drugih otpadnih i nejestivih ulja etanolom, vodeći računa da odabrana sirovina ima nizak sadržaj slobodnih masnih kiselina, tj. nizak kiselinski broj.

Zahvalnica: Rad je finansiran preko Programa finansiranja naučnoistraživačkog rada (ev. br. 451-03-47/2023-01/200133 grupa istraživača III 45001) od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije, projekta F-78 koji finansira Srpska akademija nauka i umetnosti i projekta 0-14-18 Ogranka SANU u Nišu (Razvoj, modelovanje i optimizacija proizvodnje biodizela korišćenjem nejestivih i otpadnih sirovina).

Literatura

[1] Troter, D.Z., Todorović, Z.B., Đorđević, B.S., Stamenković, O.S., & Veljković, V.B. (2021). *Primena jonskih tečnosti i eutektičkih rastvarača u proizvodnji biodizela*. Tehnološki fakultet u Leskovcu Univerziteta u Nišu i Ogranak SANU u Nišu, Srbija. Monografija, ISBN 978-86-89429-48-0.
[2] Živković, S.B., Veljković, M.V., Banković-Ilić, I.B., Krstić, I.M., Konstantinović, S.S., Ilić, S.B., Avramović, J.M., Stamenković, O.S., & Veljković, V.B. (2017). Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *79*, 222-247.
[3] Li, Q., Xu, J., Du, W., Li, Y., & Liu, D. (2013). Ethanol as the acyl acceptor for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *25*, 742-748.

[4] Zul, N.A., Ganesan, S., Hamidon, T.S., Oh, W.-D., & Hussin, M.H. (2021). A review on the utilization of calcium oxide as a base catalyst in biodiesel production. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, *9*(4), 105741.
[5] Đokić-Stojanović, D.R., Todorović, Z.B., Troter, D.Z., Stamenković, O.S., Veselinović, Lj.M., Zdujić, M.V., Manojlović, D.D., & Veljković, V.B. (2019). Influence of various cosolvents on the calcium oxide-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Journal of the Serbian Chemical Society, 84*(3), 253–265.
[6] Đokić-Stojanović, D.R., Todorović, Z.B., Troter, D.Z., Todorović, V.M., Đorđević, B.S., Stamenković, O.S., & Veljković, V.B. (2016). Heterogeneously catalysed ethanolysis of sunflower oil in the presence of propylene glycol, ethyl acetate and diethyl ether as cosolvents. *Advanced Technologies, 5*(1), 66-72.
[7] Đokić-Stojanović, D.R., Todorović, Z.B., Troter, D.Z., Stamenković, O.S., Veselinović, Lj.M., Zdujić, M.V., Manojlović, D.D., & Veljković, V.B. (2019). Triethanolamine as an efficient cosolvent for biodiesel production by CaO-catalyzed sunflower oil ethanolysis: An optimization study. *Hemijska industrija, 73*(6), 351-362.
[8] AOCS. (1980). *Official and tentative methods*. Chicago, USA: American Oil Chemists' Society.
[9] Troter, D.Z., Todorović, Z.B., Đokić-Stojanović, D.R., Veselinović, Lj.M., Zdujić, M.V., & Veljković, V.B. (2018). Choline chloride-based deep eutectic solvents in CaO-catalyzed ethanolysis of expired sunflower oil. *Journal of Molecular Liquids, 266,* 557-567.
[10] Todorović, Z.B., Troter, D.Z., Đokić-Stojanović, D.R., Veličković, A.V., Avramović, J.M., Stamenković, O.S., Veselinović, Lj.M., & Veljković V.B. (2019). Optimization of CaO–catalyzed sunflower oil methanolysis with crude biodiesel as a cosolvent. *Fuel 237,* 903-910.

PROCENA RADIOEKOLOŠKE SITUACIJE U ŽIVOTNOJ SREDINI MOKRE GORE

Nataša B. Sarap[1], Jelena D. Krneta Nikolić[1], Milica M. Rajačić[1], Ivana S. Vukanac[1], Marija M. Janković[1], Goran Češljar[2], Ilija Đorđević[2]

[1]Institut za nuklearne nauke "Vinča" - Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, Srbija, natasas@vinca.rs
[2]Institut za šumarstvo, Odeljenje za uređenje prostora, GIS i šumarsku politiku, Kneza Višeslava 3, 11030 Beograd, Srbija

Izvod

U radu je prikazana procena stanja u životnoj sredini Mokre Gore, posmatrano sa radioekološkog aspekta. Rezultati gamaspektrometrijskih merenja sprovedenih na germanijumskom detektoru visoke čistoće su pokazala prisustvo ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u zemljištu Mokre Gore u koncentracijama aktivnosti: od 10 Bq/kg do 20 Bq/kg za ^{226}Ra, 13 Bq/kg do 34 Bq/kg za ^{232}Th i 96 Bq/kg do 250 Bq/kg za ^{40}K. Na osnovu rezultata gamaspektrometrijskog merenja aktivnosti navedenih primordijalnih radionuklida, izvršena je procena radijacionog rizika usled terestričkog izlaganja stanovništva na području Mokre Gore. Proračunom su procenjeni sledeći parametri radijacionog rizika: ukupna jačina doze gama zračenja (srednja vrednost 28,6 nGy/h), godišnja efektivna doza (srednja vrednost 0,035 mSv) i indeks radijacionog rizika usled spoljašnjeg izlaganja (srednja vrednost 0,169). Procenjene vrednosti navedenih parametara ukazuju na to da ne postoji uvećan radijacioni rizik za stanovništvo ispitanog područja usled terestričkog izlaganja.

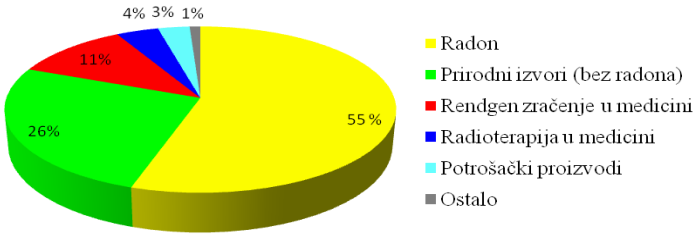
Ključne reči: gama emiteri, zemljište, Mokra Gora, radijacioni rizik.

Uvod

Jonizujuće zračenje je prirodna karakteristika životne sredine. Praćenje nivoa jonizujućeg zračenja u životnoj sredini ima fundamentalni značaj sa aspekta zaštite od zračenja, jer je to osnova na kojoj se grade kriterijumi radiološke sigurnosti populacije. Prirodni terestrički radionuklidi su jedan od značajnijih izvora izlaganja ljudi jonizujućem zračenju, bilo da se radi o spoljašnjem ili unutrašnjem izlaganju [1]. Udeo godišnje doze koju prima stanovništvo izlaganjem izvorima jonizujućeg zračenja, shematski je prikazan na slici 1.

U proteklih nekoliko decenija velika pažnja se posvećuje niskim dozama koje potiču od radionuklida iz uranijumovog i torijumovovog niza, kao i ^{40}K, prisutnih u zemljištu. Ovi radionuklidi se razlikuju međusobno po svojim fizičkim i geohemijskim osobinama, ali i u pogledu kumulativne depozicije i distribucije u životnoj sredini [2]. Izvori povećanog sadržaja prirodnih radionuklida u životnoj sredini mogu biti: prirodni ili geološko-geohemijski sistemi (stene, rude, podzemne vode) i antropogeni (dobijanje i prerada rude, proizvodnja i korišćenje mineralnih đubriva, deponije radioaktivnog otpada) [3].

Zemljište predstavlja glavni rezervoar radionuklida oslobođenih u terestričke ekosisteme. Nivo, distribucija i migracija radionuklida u terestričkim ekosistemima zavisi u velikoj meri od njihove interakcije sa komponentama zemljišta. Radionuklidi se akumuliraju uglavnom u površinskom sloju zemljišta, a stepen vertikalne distribucije zavisi od mnogo faktora: tip zemljišta, pH vrednost, koncentracija stabilnog izotopa u zemljištu, valentnost radionuklida, itd. [4].



Slika 1. *Udeo godišnje doze koju prima stanovništvo od izlaganja izvorima jonizujućeg zračenja [5]*

Cilj ovog rada je da se na osnovu aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u zemljištu, izmerenih metodom gamaspektrometrije, proceni stepen izlaganja stanovništva Mokre Gore jonizujućem zračenju. Procena radijacionog rizika usled terestričkog izlaganja stanovništva na području Mokre Gore, izvršena je na osnovu proračuna ukupne jačine doze gama zračenja, godišnje efektivne doze i indeksa radijacionog rizika usled spoljašnjeg izlaganja.

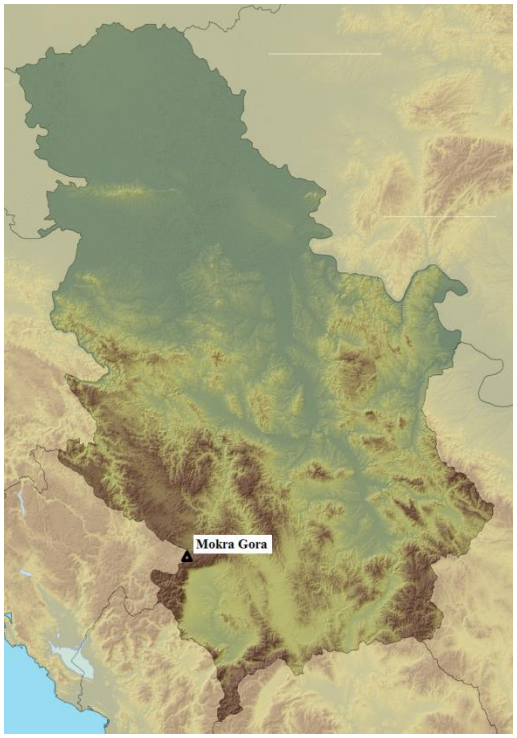
Eksperimentalni deo

Istraživani prostor je Mokra Gora (S: 43° 45' 27'', I: 19° 29' 00'', nadmorska visina 580-600 m), koja se nalazi na jugozapadu Republike Srbije i pripada planinskom vencu Prokletija, čiji je položaj na mapi Republike Srbije prikazan na slici 2. Na parcelama na kojima je izvršeno uzorkovanje vrši se opsežan monitoring sa ciljem da se opišu veze između varijabli u životnoj sredini istraživanog prostora. Prostor je oslobođen od bilo kakvih antropogenih aktivnosti i na taj način omogućava praćenje neporemećenog planinskog ekosistema.

Uzorci neobradivog zemljišta su sakupljeni u proleće 2018. godine do dubine od 10 cm (površinski sloj) u skladu sa preporukama IAEA [6]. Laboratorijska priprema uzoraka zemljišta uključuje: sušenje na 105 °C do konstantne mase, mlevenje, prosejavanje i odmeravanje u marineli posude zapremine 500 ml koje se hermetički zatvore zatapanjem pčelinjim voskom. Ovako pripremljeni uzorci stoje 30 dana, kako bi se uspostavila radioaktivna ravnoteža post-radonskih članova niza ^{238}U pre gamaspektrometrijske analize.

Gamaspektrometrijska merenja su obavljena na poluprovodničkim germanijumskom detektoru visoke čistoće (eng. *High Purity Germanium detector*) proizvođača Canberra Industries, čija je relativna efikasnost 20 % i rezolucija 1,8 keV na energiji od 1332 keV. Za etaloniranje detektora korišćen je sertifikovani referentni radioaktivni standard (Czech Metrology Institute), koji ima sledljivost do BIPM. Vreme merenja uzoraka je iznosilo 60000 s. Spektri su analizirani pomoću softverskog paketa GENIE 2000 (Canberra Industries).

Na osnovu izmerenih aktivnosti primordijalnih radionuklida ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u uzorcima zemljišta, izračunati su parametri radijacionog rizika: jačina doze u vazduhu 1 m iznad tla (*D*), godišnja efektivna doza (*AED*) i indeks radijacionog rizika usled spoljašnjeg izlaganja (H_{ex}). Koncept i metode proračuna navedenih parametara kompletno su opisani u studijama [7,8].



Slika 2. *Položaj lokacije sakupljanja uzoraka zemljišta na mapi Republike Srbije*

Rezultati i diskusija

U tabeli 1 je prikazana deskriptivna statistika izmerenih koncentracija aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u zemljištu Mokre Gore, kao i jačine doze, godišnje efektivne doze i indeksa radijacionog rizika usled terestričkog izlaganja. Deskriptivna statistika obuhvata minimalnu i maksimalnu vrednost, srednju vrednost i standardnu devijaciju.

Tabela 1. *Deskriptivna statistika koncentracija aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u zemljištu Mokre Gore i parametara radijacionog rizika*

Parametar	Koncentracija aktivnosti (Bq/kg)			Parametri radijacionog rizika		
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	D (nGy/h)	AED (mSv)	H_{ex}
Minimalna vrednost	10	13	96	16,5	0,020	0,097
Maksimalna vrednost	20	34	250	40,2	0,049	0,237
Srednja vrednost	16,2	23	174	28,6	0,035	0,169
Standardna devijacija	4,8	8,8	68,7	10,4	0,013	0,061

Srednje vrednosti analiziranih radionuklida u ovom radu su: 16,2 Bq/kg za ^{226}Ra, 23 Bq/kg za ^{232}Th i 174 Bq/kg za ^{40}K. Svetski prosek specifičnih aktivnosti analiziranih radionuklida u uzorcima zemljišta, objavljen od strane UNSCEAR iznosi: 35 Bq/kg, 30 Bq/kg i 400 Bq/kg za ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K, redom [1]. Iz navedenog se može videti da su srednje vrednosti izmerenih koncentracija aktivnosti navedenih radionuklida znatno niže od svetskog proseka. Izmerene koncentracije aktivnosti ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K prikazane u ovom radu ne odstupaju značajno od izmerenih vrednosti u uzorcima zemljišta na drugim lokacijama planinskog područja u Republici Srbiji [9-11].
Srednja vrednost jačine doze u vazduhu 1 m iznad tla usled terestričkog gama zračenja iznosi 28,6 nGy/h, što je oko 50 % niže od svetske prosečne vrednosti u normalnim uslovima, koja iznosi 57 nGy/h [1]. Svetski prosek za godišnju efektivnu dozu je 0,07 mSv [1], tako da je srednja procenjena vrednost u ovom radu 50 % niža od svetske prosečne vrednosti.
Procenjene vrednosti indeksa radijacionog rizika usled terestričkog izlaganja se kreću od 0,097 do 0,237 i ukazuju na to da za stanovništvo ispitivanog područja ne postoji značajniji radijacioni rizik usled terestričkog izlaganja.

Zaključak

Fokus istraživanja prikazanih u ovom radu je na određivanju prirodnih radionuklida ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u površinskom sloju neobradivog zemljišta Mokre Gore. Na osnovu izmerenih koncentracija aktivnosti navedenih gama emitera, procenjeni su parametri radijacionog rizika. Srednje vrednosti jačine doze usled terestričkog gama zračenja i godišnje efektivne doze su oko 50 % niže od svetskog proseka. Niske vrednosti indeksa radijacionog rizika ukazuju na to da na području Mokre Gore nema uvećanog rizika za stanovništvo usled terestričkog izlaganja. Treba imati u vidu da su sprovedena istraživanja preliminarna i da će pouzdanija procena radijacionog rizika biti moguća tek posle obimnijih istraživanja ovog prostora, koja su u toku. U dostupnoj literaturi nisu pronađeni podaci o sadržaju ^{226}Ra, ^{232}Th i ^{40}K u zemljištu Mokre Gore.

Zahvalnica

Ovaj rad je finansijski podržan od strane Ministarstva za nauku, tehnološki razvoj i inovacije Republike Srbije (evidencioni broj Aneksa ugovora: 451-03-47/2023-01/200017) i Ministarstva poljoprivrede, šumarstva i vodoprivrede - Uprava za šume (Ugovor broj: 401-00-82/2023-10).

Literatura

[1] United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (2000). *Sources and effects of ionizing radiation. Report to General Assembly with Scientific Annexes*. New York, USA: United Nations.
[2] Janković-Mandić, Lj. (2011). *Radioaktivnost zemljišta Beograda: distribucija prirodnih i veštačkih radionuklida i procena radijacionog izlaganja stanovništva*. Beograd, Srbija: Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju.
[3] Milojević, M. (1995). *Aerogamaspektrometrija - primena u geologiji i ekologiji*. Posebna izdanja, knjiga 13. Beograd, Srbija: Geoinstitut.
[4] Kathren, R.L. (1984). *Radioactivity in the environment: sources, distribution and surveillance*. Amsterdam, Netherlands: Harwood Academic Publishers.
[5] Sarap, N.B. (2017). *Praćenje distribucije radionuklida ^{90}Sr u poljoprivrednom zemljištu i biljnim kulturama metodom spektrometrije beta zračenja*. Beograd, Srbija: Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju.

[6] International Atomic Energy Agency (1989). *Measurement of Radionuclides in Food and the Environment.* A guide book, Technical report Series No. 295. Vienna, Austria: IAEA.
[7] Beretka, J., Methew, P.J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by-products. *Health Physics*, 48, 87-95.
[8] El-Taher, A., Zakaly, H.M.H., Elsaman, R. (2018). Environmental implications and spatial distribution of natural radionuclides and heavy metals in sediments from four harbours in the Egyptian Red Sea coast. *Applied Radiation and Isotopes*, 131, 13-22.
[9] Dragović, S., Mihailović, N., Gajić, B. (2008). Heavy metals in soils: distribution, relationship with soil characteristics and radionuclides and multivariate assessment of contamination sources. *Chemosphere*, 72(3), 491-495.
[10] Mitrović, B., Ajtić, J., Lazić, M., Andrić, V., Krstić, N., Vranješ, B., Vićentijević, M. (2016). Natural and anthropogenic radioactivity in the environment of Kopaonik mountain, Serbia. *Environmental Pollution*, 215, 273-279.
[11] Momčilović, M., & Dragović, S. (2007). *Radioaktivnost zemljišta severozapadnog dela Stare Planine*. Zbornik radova XXIV Simpozijuma Društva za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore. Zlatibor, Srbija: Institut za nuklearne nauke “Vinča” i Društvo za zaštitu od zračenja Srbije i Crne Gore.

CONTINUOUS FLOW FOR DEGRADATION OF DYES. VALUE ADDED UTILIZATION OF POTATO PEEL

Milica Svetozarević[1], Nataša Šekuljica[1], Ana Dajić[1], Marina Mihajlović[1], Zorica Knežević-Jugović[2], Dušan Mijin[2]

[1]Inovacioni centar Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu, msvetozarevic@tmf.bg.ac.rs
[2] Tehnološko-metalurški fakultet u Beogradu, Univerzitet u Beogradu, Karnegijeva 4, Beograd

Izvod

Otpadne vode tekstilne industrije opterećene su velikim količinama rastvorenih boja koje mogu imati različite posledice ukoliko se ne tretiraju na odgovarajući način pre ispuštanja u vodotokove. Razvijene su različite metode za tretiranje zagađivača a u poslednje vreme enzimski tretman obojenih otpadnih voda dobija na značaju zbog specifičnih osobina enzima, lakšeg dobijanja i rukovanja ali i zbog stvaranja manje toksičnih nus-proizvoda. Troškovi izolacije i prečišćavanja enzima su ograničevajući faktor koji ovu metodu i dalje drži na laboratorijskom nivou. Alternativno rešenje za smanjenje troškova izolacije mogla bi da bude ekstrakcija enzima iz jeftinog biološkog materijala – poljoprivrednog otpada. Pored toga, korišćenje sistema sa kontinualnim protokom i mogućnošću jednostavne kontrole doprinosi boljem mešanju, intenziviranju procesa a tako i približava proces principima čistije proizvodnje. Izvedenim istraživanjem ispitana je mogućnost primene jeftinog sirovog enzima, ekstrakta peroksidaze, iz poljoprivrednog otpada imobilisanog na unutrašnjim zidovima cevnih mikroreaktora za razgradnju boje Acid Violet 109. Primenom optimizovanih parametera procesa i vremena zadržavanja od 3 minuta, postignut je stepen razgradnje od 73,6%.

Ključne reči: poljoprivredni otpad, peroksidaza, imobilizacija, antrahinonska boja, cevni mikroreaktor.

Introduction

Wastewater from textile industry contains considerable amount of dissolved dye that can trigger various environmental issues if it is not treated properly and efficiently [1]. Numerous methods have been developed in order to safely and utterly degrade recalcitrant pollutants [2]. Technologies for colored wastewater treatment include chemical, physical and combined methods. Enzymes prevail upon chemical methods because they usually induce less side-reactions and generate less waste by-products. Therefore, enzymes are an effective, environmentally sustainable alternative to chemical catalysts [3]. However, isolation of enzymes is a cost intensive process, leading to a high market price and ending as unprofitable at industrial scale [4]. That is why a different and more economically feasible approaches for enzyme isolates attainment is required. Alternative solution for reducing the cost of enzyme isolation is their one-step extraction in a form of crude enzyme extract from low cost biological materials. Another upgrade in terms of efficiency and cost-effectiveness is the use of continuous flow systems. Continuous flow delivered by microtubular reactors has exquisite benefits: high surface-to volume ratio; better mixing and mass transfer; laminar flow; process intensification and cleaner production which contributes to supporting the circular economy concept.

Another remarkable characteristic of microtubular reactors is the possibility of numbering-up, where the scale-up on industrial scale can be easily done only with increasing the number of same reactors, so the process efficiency remains constant on lab scale and industrial [5]. Furthermore, reusability of enzymes can be achieved through immobilization.
In this study, immobilization of low-cost crude enzyme extract of peroxidase from agro-industrial waste in microtubular reactors for degradation of textile dye Acid Violet 109 (AV109) is performed. The enzyme was extracted from potato peel [6]. Oxidized pectin was used as a cross-linker. The posibility of AV109 biodegradation by immobilized peroxidase in microtubular reactors was investigated. After the immobilization of the crude peroxidase extract was obtained, biodegradation of AV109 in a continuous flow microreactor was performed. The output and the intrinsic system specific parameters were optimized in order to enhance the biodegradation efficiency. The biodegradation rate was monitored spectrophotometrically.

Experimental part

Obtaining of cross-linker
The oxidation of pectin was done by periodate oxidation described by Talekar et al. with small modifications [7]. To an aqueous solution of ethanol (20 % *v/v*) 2g of apple pectin was added. The mixture was stirred and 0.5 M sodium periodate was added. The oxidation was performed at 60 °C, 2h in dark conditions. The oxidized pectin was precipitated with cold 2-propanol.
Immobilization of crude peroxidase extract from agro-industrial waste in microtubular reactors
The crude peroxidase extract was immobilized by cross-linking method inside the microtubular reactor with dimensions: 1 m length and 0.5 mm diameter. Two inlets were used: crude enzyme extract and 0.05 % solution of oxidized pectin at the rate of 0.0008 ml/min and 0.001 ml/min, respectively. The cross-linking was carried out for 108.8 min. After that, the reactor was rinsed with citric buffer 0.05 M, pH 4 in order to remove the unbound enzyme. The activity of the cross-linked peroxidase was measured with pyrogallol as standard substrate. The inlet of pyrogallol dissolved in phosphate buffer (0.1 M, pH 7) was at the rate of 0.1 ml/min, and the same rate was used for 3 % solution of hydrogen peroxide. After 1 min of residence time, the absorbance of the outlet solution was noted at wavelength of 420 nm. One unit of activity (µmol/min) is defined as the amount of peroxidase that will form 1 mg of purpurogallin from pyrogallol in 1 min under the assay conditions.

Effect of hydrogen peroxide concentration on the degradation efficiency.
After the cross-linking of the crude peroxidase extract in the microtubular reactor, the effect of the H_2O_2 concentration on AV109 degradation was examined by varying the inlet concentration of hydrogen peroxide. The microtubular reactor comprises of two plunger pumps and micromixer. One inlet was used for the solution of the dye that was prepared in citric buffer pH 4. The final concentration of the dye in the microtubular reactor was 90 mg/L. The inlet concentration of H_2O_2 was varied in the range 0.1 – 2 mM. The reaction was performed at temperature 22 °C.

Effect of dye concentration on the degradation efficiency

The influence of the dye on the degradation efficiency was assessed by varying its initial concentration in the range of 60-150 mg/L. The dye solutions were prepared in citric buffer pH 4. The flow rate of the reactants was kept at ratio 1:1. The concentration of hydrogen peroxide was kept constant at 1 mM. The experiments were performed at temperature 22 °C. The degradation efficiency was calculated by using the change in the absorbance at 590 nm.

Results and discussion

In this study, cross-linking of crude peroxidase in a microtubular reactor was performed and the degradation of anthraquinone dye AV109 was validated. Peroxidase was isolated from agricultural waste such as potato peel. In this way waste valorization was achieved. The cross-linking of peroxidase was carried out by oxidized pectin. The activity of the immobilized peroxidase was measured using pyrogallol as a standard substrate and was 21.31 µmol/min.
Hydrogen peroxide plays a major role in reactions catalyzed by peroxidase from potato peel as an oxidizing agent. After peroxidase is activated by hydrogen peroxide, it can catalyze the oxidation of various compounds. However, high concentrations of hydrogen peroxide can have an inhibitory effect. In figure 1, the effect of H_2O_2 concentration is shown.
As it can be seen from the figure, the concentration of hydrogen peroxide had a positive effect up to a certain point. For concentrations higher than 1 mM, decrease in degradation efficiency can be noticed. With concentration of 1 mM H_2O_2, 71.9 % dye degradation was achieved. The inhibitory effect of hydrogen peroxide is visible at its high concentrations. Similar results were obtained when peroxidase from horseradish was immobilized on fumed silica [8]. With increase of H_2O_2 concentration, the dye decolorization dropped.

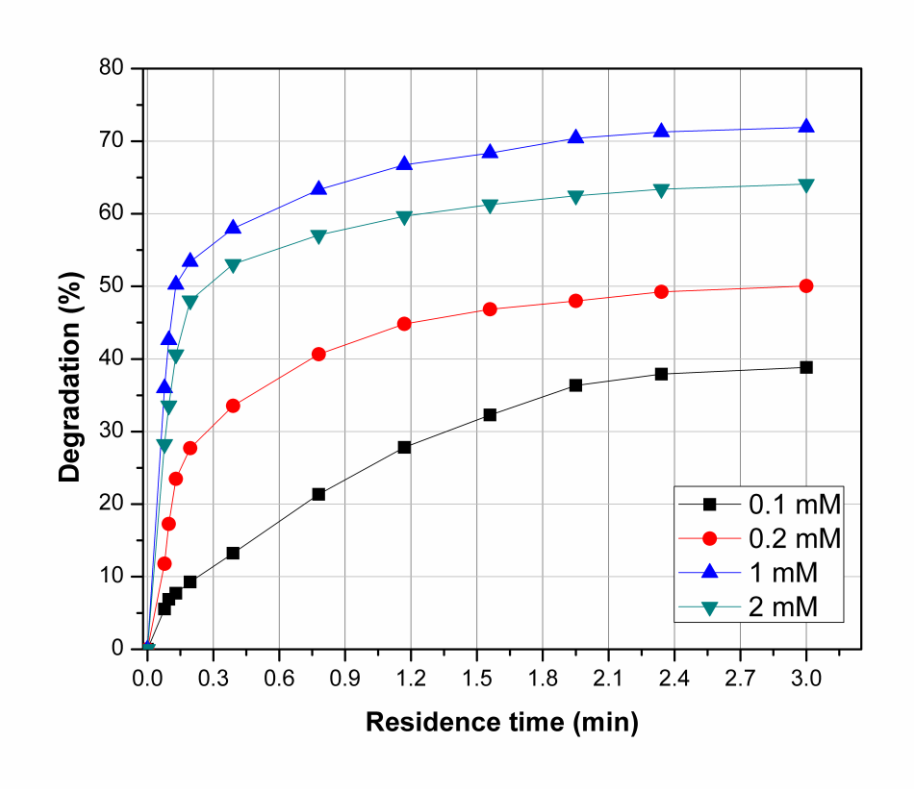


Figure 1. Effect of hydrogen peroxide concentration on the degradation efficiency

Dye concentration is an important parameter that needs to be optimized in order to achieve better efficiency of degradation. The effect of dye concentration on the degradation of the anthraquinone dye Acid Violet 109 is shown in Figure 2.

From the results depicted in Figure 2, it can be clearly seen that the degradation efficiency increases with the increase of the dye concentration. With concentration of 150 mg/L degradation efficiency of 73.6 % was achieved. Jonović et al. examined the possibility of degradation of two anthraquinone dyes: Acid Violet 109 and Acid Blue 225 by horseradish peroxidase immobilized on magnetite-alginate beads [9]. Their results are complementary with the results of this study.

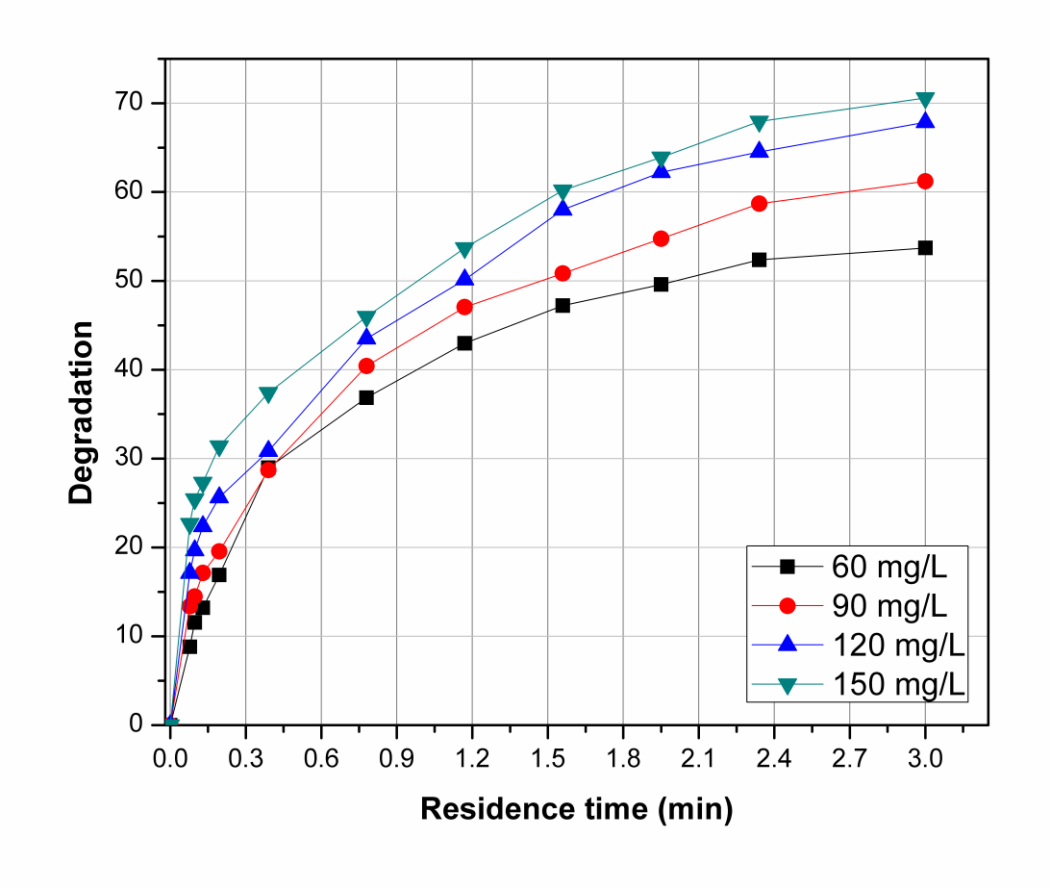


Figure 2. Effect of dye concentration on the degradation efficiency

Conclusion

The aim of this study was degradation of anthraquinone dye Acid Violet 109 in continuous flow by crude peroxidase extract cross-linked inside the microtubular reactor. The isolation of peroxidase from potato peel contributes to waste valorization. The use of crude extract simplifies the process and leads to efficient, cost-effective and green technology of wastewater treatment by another waste. Crude peroxidase was cross-linked by 0.05 % solution of oxidized pectin. With peroxidase activity of 21.31 µmol/min, 1 mM hydrogen peroxide and 150 mg/L dye concentration, 73.6 % dye degradation efficiency was achieved, at residence time 3 min. Taking into account the overall concept of waste valorization and attainment of low-cost enzyme; the cross-linking inside microtubular reactor; its use for dye degradation in automated continuous flow system; the possibility of reusing the enzyme, this technology has great potential application at industrial scale.

References:

[1] Rania Al-Tohamy, S. A., F. L., K. O, Y. M., T. E., H. J., Y. F., J. S. (2022). A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicology and Environmental Safety, 231*, 113160,

[2] Gregorio Crini, E. L. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters 17*, 145–155

[3] Liu Ziyi, S.R. (2021). Enzyme Recovery from Biological Wastewater Treatment. *Waste Biomass Valorization 12*, 4185–4211 (2021).

[4] Vinod Kumar Gupta, I. A. (2013). *Wastewater Treatment by Biological Methods*, Environmental Water, Elsevier.

[5] Šalić Anita, Ž. B. (2018). Synergy of Microtechnology and Biotechnology: Microreactors as an Effective Tool for Biotransformation Processes. *Food Technology and Biotechnology*, ***56***(4):464-479.

[6] Milica Svetozarević, N. Š., Z. K.-J., D. M. (2021). Agricultural waste as a source of peroxidase for wastewater treatment: Insight in kinetics and process parameters optimization for anthraquinone dye removal. *Environmental Technology & Innovation*, *21*, 101289.

[7] Sachin Talekar, S. N., A. J., G. J. (2014). Pectin cross-linked enzyme aggregates (pectin-CLEAs) of glucoamylase, *RSC Advances*, *4*, 59444-59453.

[8] Nataša Ž Šekuljica, N. P., N. L., ., A.J. ., S. G., D. M., Z. K.-J. (2015). Immobilization of peroxidase from fresh horseradish extract for anthraquinone dye decolorization. *Zaštita materijala*, *56*(3) 335-339.

[9] Marko Jonović,; B. J., Đ. Ž., N. M., B. B. Z. K.-J. (2022). Immobilization of Horseradish Peroxidase on Magnetite-Alginate Beads to Enable Effective Strong Binding and Enzyme Recycling during Anthraquinone Dyes' Degradation. *Polymers*, *14*, 2614.

PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA PRIMENOM MBBR SISTEMA

Aleksandar Jovanović[1], Mladen Bugarčić[1], Nataša Knežević[2], Miroslav Sokić[1], Vladimir Pavićević[3], Aleksandar Marinković[3]

[1]*Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Bulevar Franš d'Eperea 86, Beograd, a.jovanovic@itnms.ac.rs*

[2]*Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "VINČA" - Institut od nacionanog značaja, Mike Petrovića Alasa 12-14, Beograd*

[3]*Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, Karnegijeva 4, Beograd*

Izvod

Procesi prečišćavanja otpadnih voda, koji su do sada korišćeni, pokazuju ograničenu mogućnost efikasnog uklanjanja nutrijenata. Ispuštanje netretiranih ili nedovoljno tretiranih otpadnih voda u recipijente, kao što su reke, jezera i mora, može ugroziti akvatične ekosisteme izazivanjem procesa eutrofikacije. Stoga je neophodno tretirati otpadne vode, kako sanitarne tako i industrijske, i ukloniti iz njih štetne materije. U ovom radu je prikazano biološko uklanjanje azota kao nutrijenta iz otpadnih voda primenom nekonvencionalnih metoda tretmana otpadnih voda – MBBR (eng. *Moving bed biofilm reactor*). Biće prikazane njihove modifikacije i prednosti koje ovakvi procesi nude u odnosu na standardni tretman aktivnim muljem, koji se najčešće koristi. Prednosti korišćenja MBBR reaktorskih sistema se ogleda u mogućnosti njihove primene u tretmanu različitih tipova industrijskih otpadnih voda, mogućnosti upotrebe nosača u konsekutivnim reakcijama prečišćavanja što uzrokuje niže operativne troškove procesa i time ih čini veoma pogodnim za denitrifikaciju otpadnih voda. Unapređeni procesi biološkog uklanjanja azota pomoću različitih tipova mikroorganizama biće praćeni sa stanovišta efikasnosti samog procesa. Cilj ovog rada jeste predstavljanje inženjerskih osnova u primeni ovih procesa u daljim eksperimentalnim istraživanjima.

Ključne reči: azot, nosači biofilma, mikrobiološki tretman, novi reaktorski sistemi

Uvod

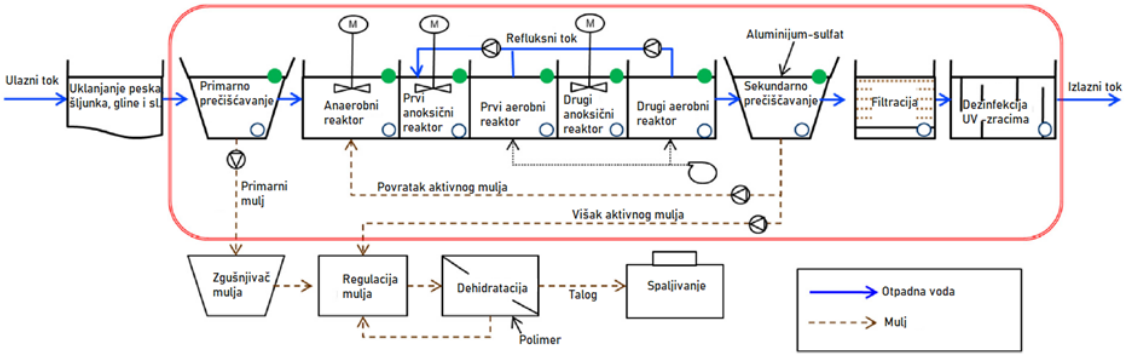
Ispuštanje otpadnih voda sa visokom vrednošću hemijske potrošnje kiseonika (HPK) i visokom koncentracijom nutrijenata, pre svega azota, može imati različiti efekat na akvatične organizme [1, 2]. Povišeni sadržaj nutrijenata direktno se odražava na povišenu biološku potrošnju kiseonika (BPK), što može da prouzrokuje eutrofikaciju, odnosno cvetanja vode. Eutrofikacija ugrožava akvatične ekosisteme, ali i potencijalne izvore pijaće vode. Takođe, ispuštanje neprečišćenih otpadnih voda u reke, jezera i mora može da deluje toksično na žive organizme i da smanji količinu dostupnog kiseonika, te je neophodno razvijati adekvatne strategije prečišćavanja otpadnih voda [3].

Kako standardi za kvalitet vode postaju sve strožiji (European Commission, 2020) [4], a voda biva ,,opterećena" novim i kompleksnijim zagađujućim materijama, konvencionalni procesi za tretman otpadnih voda imaju sve veće poteškoće da zadovolje potreban kvalitet efluenta.

Kao potencijalno rešenje ovog problema javljaju se novi reaktorski sistemi poput MBBR (eng. *Moving bed biofilm reactor*) [5]. Ovi procesi predstavljaju modifikaciju procesa tretmana otpadnih voda korišćenjem aktivnog mulja (eng. *activated sludge process* - ASP) koji se najčešće koristi u ovu namenu. Njihova prednost u odnosu na proces u kom se koristi aktivni mulj ogleda se prevashodno u većoj fleksibilnosti i većem broju mogućnosti kada se radi o dizajnu i kontroli procesa u zavisnosti od karakteristika otpadnih voda i potrebnog tretmana za zadovoljavanje predviđenih standarda. MBBR procesi zahtevaju manje prostora, čime se umanjuju kapitalne investicije i operativni troškovi, a zbog jednostavnije kontrole procesa, potrebno je manje radne snage, u odnosu na ASP [5].

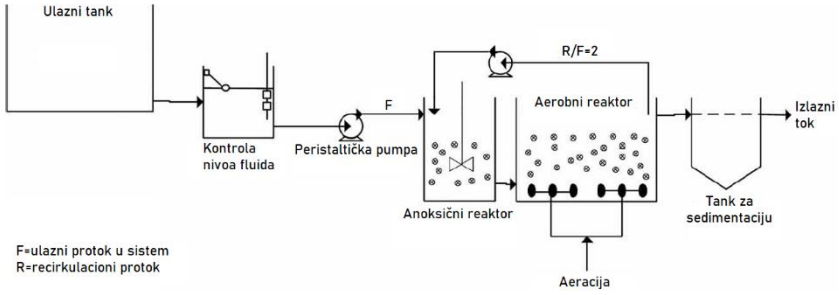
Eksperimentalni deo

MBBR tehnologija je razvijena devedesetih godina prošlog veka u Norveškoj sa ciljem da se iskoriste prednosti gajenja mikroorganizama u formi biofilma [6]. Dakle, ovo je proces u kome biomasa raste na biofilmovima koji su fiksirani na pokretnim nosačima. Nosači su plastični, najćešće prečnika 1 - 2 cm, gustine bliske gustini vode ($\sim$ 950 kg/m^3). Oko 50 - 70% zapremine reaktora je ispunjeno ovim nosačima sa biofilmovima [7]. Upotreba biofilmova je poželjan metod za procese u kojima su neophodni organizmi sa ograničenim rastom, kao što su nitrifikatori. MBBR sistem može da se sastoji i od više reaktora sa kontinualnim mešanjem. Mešanje može biti postignuto mehaničkom mešalicom ukoliko se u reaktoru obavlja anaeroban ili anoksičan proces, ili aeracijom ukoliko se radi o aerobnom procesu.
Pored prethodno navedenih, prednosti ovog sistema u odnosu na konvencionalni proces aktivnog mulja jesu i: visoka koncentracija i specifična površina biomase (bez neophodne recirkulacije biomase), nema problema sa zapušavanjem i podizanjem mulja sa dna bioreaktora, kao i manje hidrauličko vreme zadržavanja [7]. Može da se upotrebljava kao samostalni sistem za tretman otpadnih voda, ili u kombinaciji sa drugim sistemom, npr. da se unapredi već postojeće postrojenje sa procesom aktivnog mulja. Poređenje MBBR i ASP u pilot studijama pokazala su da je uklanjanje azota u MBBR-u nešto slabije u odnosu na ASP, dok je sa druge strane uklanjanje fosfora značajno bolje. MBBR može postići potpunu nitrifikaciju kada se koristi za oksidaciju ugljenika i amonijaka, pri čemu se 75% potreba kiseonika ovog procesa koristi za oksidaciju amonijaka, a 25% za oksidaciju i nitrata i nitrita[5].
Najsloženiji oblik MBBR procesa je petostepeni Bardenfo (eng. *Bardenpho*) proces koji se sastoji iz anaerobnog, anoksičnog, aerobnog, drugog anoksičnog i drugog aerobnog reaktora (slika 1.) respektivno. Nakon ovih 5 faza efluent podleže sedimentaciji, filtraciji i dezinfekciji UV zračenjem[8].



Slika 1. Šema petostepenog Bardenfo procesa [8]

Ulazni odnos ugljenika i azota (C/N) može da utiče na distribuciju heterotrofnih bakterija i nitrifikatora u biofilmovima, ali i na potrošnju supstrata i kiseonika. Kako bakterije koje vrše denitrifikaciju zahtevaju stabilan ugljenični supstrat, utvrđeno je da je za uklanjanje azota iz otpadnih voda sa visokim sadržajem organskih i azotnih jedinjenja, konfiguracija MBBR sistema sa predenitrifikacijom najoptimalnija (slika 2.). To podrazumeva da ulazni fluid prvo nailazi na anoksični reaktor, a tek nakon njega u aerobni reaktor u kome se vrši nitrifikacija, nakon čega se fluid recirkulacijom vraća u prethodni anoksični reaktor, da bi se izvršila denitrifikacija [6].



Slika 2. Šematski prikaz MBBR sistema sa predenitrifikacijom [6]

Biološko uklanjanje azota

Proces uklanjanja azota se uglavnom sastoji iz dve faze, nitrifikacije i denitrifikacije. Azot se oksidacijom prisutnih organskih materija prvo prevodi u amonijačna jedinjenja. Potpuna nitrifikacija podrazumeva oksidativno prevođenje amonijačnog azota u nitrate pomoću hemoautotrofnih bakterija. Ovaj proces se sastoji iz nitritacije i nitratacije, odnosno amonijačni azot se prvo prevodi do nitrita, a zatim i do nitrata. Nitrifikaciju uglavnom obavljaju dve grupe bakterija, jedna koja oksiduje amonijak i amonijačna jedinjenja do nitrita (eng. *ammonia oxidizing bacteria - AOB*) i druga koja oksiduje nitrite do nitrata (eng. *nitrite oxidizing bacteria - NOB*). Obe grupe bakterija koriste ugljenik(IV)-oksid, kao primarni izvor ugljenika i kiseonik, kao krajnji akceptor elektrona. Nitrifikacija zahteva striktno aerobne uslove, što se omogućava aeracijom.

Denitrifikacija uključuje heterotrofne bakterije koje zahtevaju anaerobne ili anoksične uslove. Ove bakterije koriste nitrate kao akceptore elektrona i pretvaraju ih u gasoviti azot, koji odlazi iz tečne faze [9].

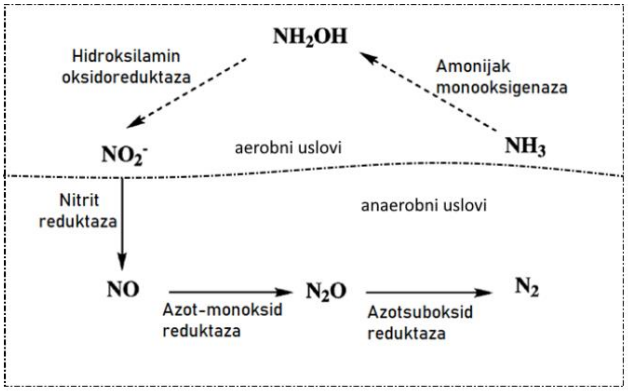
U procesu nitrifikacije, oksidacija amonijaka do nitrita je korak koji određuje brzinu reakcije. Oksidacija nitrita u nitrat se dešava brzo u prisustvu molekulskog kiseonika. Oksidacija amonijaka do nitrita se odvija u dva koraka, gde se kao intermedijer javlja hidroksilamin. U prvom koraku se amonijak oksiduje do hidroksilamina delovanjem amonijak monooksigenaze (AMO), a drugi korak, oksidovanje hidroksilamina do nitrita uz katalizaciju hidroksilamina oksidoreduktazom (HAO). Jedan od atoma kiseonika iz NO_2^- se dobija iz vode, a drugi iz molekula kiseonika. Iako je amonijak izvor energije za nitrifikatore, oni neće celokupnu količinu amonijačnog azota koristiti prilikom nitrifikacije, već se jedan deo koristi za ćelijski rast kao izvor azota [10].

AOB se mogu prepoznati po Gram-negativnom višeslojnom ćelijskom zidu i biču koji služi za kretanje. Za sada je otkriveno 5 rodova AOB koji pripadaju beta i gama klasama Proteobacteria. Četiri roda pripadaju beta (*β*) klasi i to su *Nitrosomonas*, *Nitrosospira*, *Nitrosovibrio* i *Nitrosolobus*, peti rod je *Nitrosococcus* koji pripada gama klasi Proteobakterija [10].

Do sada otkrivene NOB pripadaju rodovima *Nitrobacter*, *Nitrococcus*, *Nitrospira* i *Nitrospina*. Nitrobacter je prvobitno smatrana najvažnijom NOB, međutim, otkriveno je Nitrobacter dominantan pri niskim sadržajima neorganskog ugljenika, dok je *Nitrospira* dominantnija pri višim koncentracijama neorganskog ugljenika [10].

Denitrifikacija predstavlja redukovanje nitrita/nitrata u gasoviti azot. Nitriti/nitrtati se ponašaju kao krajnji akceptori elektrona u odsustvu kiseonika, pa ovaj proces zahteva anoksične uslove. Većina denitrifikatora su heterotrofi i zahtevaju prisustvo ugljeničnog supstrata. Neke od pronađenih bakterija za koje je utvrđeno da imaju sposobnost da vrše denitrifikaciju su *Pseudomonas denitrificans*, *P. aerogenes*, *P. aureofacien*, *Alcaligenes faecalis*, *Alcaligenes eutrophus*, *Bacillus azotoformans*, *Kingella denitrificans* [11].

Nitrosomonas europaea je hemolitoautotrofna bakterija sposobna da vrši nitrifikaciju koristeći amonijak kao donor elektrona. Ova osobina čini Nitrosomonas europaea dobrim kandidatom za uklanjanje azota iz otpadnih voda [12]. Ćelije *Nitrosomonas europaea* dobijaju energiju oksidirajući amonijak u nitrit u dva koraka. Inicijalna reakcija prevođnja amonijaka u hidroksilamin je katalizovana amonijak-monooksigenazom i zahteva prisustvo kiseonika. Hidroksilamin oksidoreduktaza katalizuje oksidaciju hidroklsilamina u nitrit (slika 3.). Nakon toga, bakterija koja bi mogla da se koristi za proces denitrifikacije jeste *Pseudomonas aeruginosa*. Ona poseduje kompletan set enzima za denitrifikaciju koji redukuju nitrit u molekularni azot preko azot-oksida (NO) i azot-oksida (N_2O). Ovi oksidi azota funkcionišu kao alternativni akceptori elektrona i omogućavaju *Pseudomonas aeruginosa* da raste u anaerobnim uslovima [13].



Slika 3. Šema metaboličkog puta *Nitrosomonas europea* i *Pseudomonas aeruginosa*

Optimalna temperature nitrifikacije je između 25 i 35°C, optimalna pH vrednost je 7,5 - 9,8, a odstupanje od optimalne pH vrednosti će smanjiti brzinu uklanjanja azota za oko 50%. Nitrifikacijom se uklanjaju i alkalna jedinjenja, pa će ovaj proces uticati i na smanjenje pH vrednosti. Najveća zabeležena brzina nitrifikacije ostvarena je pri nivou rastvorenog kiseonika većem od 2 mg/dm^3. Za denitrifikaciju, optimalna pH vrednost je između 6,5 i 9, a optimalni nivo rastvorenog kiseonika je niži od 0,5 mg/dm^3, ukoliko se u reaktoru nalazi više od 1 mg/dm^3 rastvorenog kiseonika, denitrifikacija se inhibira [9].

Zaključak

Unapređeni procesi biološkog uklanjanja nutrijenata, kao što su konsekutivna nitrifikacija i denitrifikacija, ili skraćeno uklanjanje azota, javljaju se kao alternativa konvencionalnim procesima uklanjanja nutrijenata. Da bi se primenili ovakvi procesi zahteva se dobra optimizacija i visok nivo kontrole procesa. Konvencionalni proces aktivnog mulja nije najbolje rešenje, pa se za primenjivanje unapređenih procesa biološkog uklanjanja nutrijenata koriste modifikacije procesa aktivnog mulja među kojima su i MBBR. Napredak MBBR-a u odnosu na konvencionalni proces aktivnog mulja ogleda se u većoj fleksibilnosti, većem nivou kontrole procesa i manjem prostoru neophodnom za realizovanje ovakvih procesa. Ovakvi sistemi, u kombinaciji sa unapređenim biološkim uklanjanjem nutrijenata značajno će smanjiti operativne troškove postrojenja. Njihov nedostatak je što su relativno skoro otkriveni i nisu dovoljno istraženi. Iako se neki procesi unapređenog biološkog uklanjanja nutrijenata primenjuju u postrojenjima za tretman otpadnih voda, njihovi mehanizmi nisu uvek i u potpunosti razjašnjeni. Imajući ovo u vidu, jasno je da je neophodno dalje eksperimentalno istraživanje ovih procesa u cilju bolje optimizacije i primene u postrojenjima, da bi se zadovoljili svi zakonom propisani parametri u efluentu uz što manje operativne troškove.

Zahvalnica

Ovaj rad je podržalo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ugovor br. 451-03-47/2023-01/200023; 451-03-9/2023-14/200017; 451-03-68/2022-47/200214)

Literatura

[1] Dolomatov, S. I., Shekk, P. v., Zukow, W., & Kryukova, M. I. (2011). Features of nitrogen metabolism in fishes. In *Reviews in Fish Biology and Fisheries* (Vol. 21, Issue 4, pp. 733–737). https://doi.org/10.1007/s11160-011-9212-z

[2] Zarrinmehr, M. J., Farhadian, O., Heyrati, F. P., Keramat, J., Koutra, E., Kornaros, M., & Daneshvar, E. (2020). Effect of nitrogen concentration on the growth rate and biochemical composition of the microalga, Isochrysis galbana. *Egyptian Journal of Aquatic Research*, *46*(2), 153–158. https://doi.org/10.1016/j.ejar.2019.11.003

[3] Conley, D. J., Paerl, H. W., Howarth, R. W., Boesch, D. F., Seitzinger, S. P., Havens, K. E., Lancelot, C., & Likens, G. E. (2009). Ecology. Controlling eutrophication: nitrogen and phosphorus. *Science (New York, N.Y.)*, *323*(5917), 1014–1015. https://doi.org/10.1126/science.1167755

[4]European Commission (2020). *Directive (EU) 2020/2184*. https://eurlex.europa.eu/eli/dir/2020/2184/oj

[5] Leyva-Díaz, J. C., Monteoliva-García, A., Martín-Pascual, J., Munio, M. M., García-Mesa, J. J., & Poyatos, J. M. (2020). Moving bed biofilm reactor as an alternative wastewater treatment process for nutrient removal and recovery in the circular economy model. *Bioresource Technology*, *299*, 122631. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122631

[6] Torkaman, M., Borghei, S. M., Tahmasebian, S., & Andalibi, M. R. (2015). Nitrogen removal from high organic loading wastewater in modified Ludzack-Ettinger configuration MBBR system. *Water Science and Technology : A Journal of the International Association on Water Pollution Research*, *72*(8), 1274–1282. https://doi.org/10.2166/wst.2015.343

[7] Andreottola, G., Foladori, P., Ragazzi, M., & Tatàno, F. (2000). Experimental comparison between MBBR and activated sludge system for the treatment of municipal wastewater. *Water Science and Technology*, *41*(4–5), 375–382. https://doi.org/10.2166/wst.2000.0469

[8] Kyung, D., Kim, M., Chang, J., & Lee, W. (2015). Estimation of greenhouse gas emissions from a hybrid wastewater treatment plant. *Journal of Cleaner Production*, *95*, 117–123. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.032

[9] Dutta, A., & Sarkar, S. (2015). Sequencing Batch Reactor for Wastewater Treatment: Recent Advances. In *Current Pollution Reports* (Vol. 1, Issue 3, pp. 177–190). https://doi.org/10.1007/s40726-015-0016-y

[10] Ge, S., Wang, S., Yang, X., Qiu, S., Li, B., & Peng, Y. (2015). Detection of nitrifiers and evaluation of partial nitrification for wastewater treatment: A review. *Chemosphere*, *140*, 85–98. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.02.004

[11] Knowles, R. (1982). Denitrification. *Microbiological Reviews*, *46*(1), 43–70. https://doi.org/10.1128/mr.46.1.43-70.1982

[12] Yingling, B., & Zhengfang, Y. (2013). Application of an Integrated Statistical Design for Optimization of Culture Condition for Ammonium Removal by Nitrosomonas europaea. *PLoS ONE*, *8*(4). https://doi.org/10.1371/journal.pone.0060322

[13] Arai, H. (2011). Regulation and function of versatile aerobic and anaerobic respiratory metabolism in Pseudomonas aeruginosa. *Frontiers in Microbiology*, *2*(MAY), 1–13. https://doi.org/10.3389/fmicb.2011.00103

UKLANJANJE IBUPROFENA, DIKLOFENAKA I KARBAMAZEPINA IZ OTPADNIH VODA PRIMENOM NANOFILTRACIJE

Jelena Šurlan[1], Nikola Maravić[2], Zita Šereš[2], Nataša Đurišić-Mladenović[2], Biljana Pajin[2], Dragana Šoronja-Simović[2]

[1]Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, jelena.surlan@uns.ac.rs
[2]Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Bul. cara Lazara 1, 21000 Novi Sad

Izvod

Emergentni mikrokontaminanti zbog svog negativnog uticaja na ljudsko zdravlje i životnu sredinu, predstavljaju centar raznih istraživanja koja se bave njihovom identifikacijom u vodenim sistemima, kao i metodama njihovog uklanjanja. Neefikasni tretmani otpadnih voda su doveli do prisustva emergentnih mikrokontaminanata, kao što su farmaceutici, u površinskim i podzemnim vodama, dok su pojedini detektovani i u vodi za piće. Značajno povećana upotreba farmaceutika je dovela do njihovog povećanog prisustva u vodenim sistemima. Karbamazepin, ibuprofen i diklofenak spadaju u najviše korišćene farmaceutike, te su stoga i među najviše rasprostranjenim i najčešće ispitivanim farmaceuticima. Poslednjih decenija se velika pažnja posvećuje metodama, prvenstveno membranskim filtracijama, za uklanjanje farmaceutika i drugih emergentnih mikrokontaminanata. Nanofiltracija se pokazala kao efikasna u uklanjanju emergentnih mikrokontaminanata iz različitih vodenih sistema, uključujući i pomenute široko rasprostranjene farmaceutike. U radu je dat kratak pregled dosadašnje literature o karakteristikama i rasprostranjenosti ibuprofena, karbamazepina i diklofenaka u vodenoj sredini, kao i primeni nanofiltracije u uklanjanju pomenutih farmaceutika iz otpadnih voda.

Ključne reči: nanofiltracija, otpadne vode, karbamazepin, ibuprofen, diklofenak

Uvod

U vodenoj sredini se sve češće mogu pronaći emergentni mikrokontaminanti i njihovi metaboliti, koji predstavljaju značajan rizik za životnu sredinu i ljudsko zdravlje [1,2,3]. U emergentne mikrokontaminante spadaju farmaceutici, pesticidi, sintetički i prirodni hormoni, aditivi, plastifikatori, supresori plamena, kao i proizvodi za ličnu higijenu [4]. Farmaceutici su različita organska jedinjenja koja su, zbog svoje široke upotrebe, često detektovana u vodenim sistemima. Štetan uticaj farmaceutika na životnu sredinu je posledica n jihovog nepotpunog metabolizovanja u organizmu, kao i široke i učestale primene, stoga se u životnoj sredini mogu pronaći u prvobitnom obliku ili kao aktivni metaboliti prvobitne komponente [5]. Zbog svoje široke upotrebe, među najčešće detektovanim farmaceuticima su ibuprofen, diklofenak i karbamazepin. Njihova česta detekcija u prethodno prečišćenim otpadnim vodama je ukazala na neefikasnost trenutnih tehnika prečišćavanja u uklanjanju farmaceutika, stoga se teži razvijanju novih tehnika i metoda za njihovo uklanjanje [6]. Različitim metodama, kao što su membranske filtracije, tretmani aktivnim muljem, ozoniranje i napredni oksidacioni procesi, se posvećuje sve više pažnje u cilju uklanjanja farmaceutika iz vodenih sredina [4]. Istraživanja su pokazala veliku efikasnost nanofiltracije u uklanjanju farmaceutika i drugih emergentnih mikrokontaminanata. S obzirom na

veliki potencijal nanofiltracije kao metode za uklanjanje farmaceutika, kao i na široku rasprostranjenost ibuprofena, karbamazepina i diklofenaka, cilj ovog rada je pregled postojeće literature o karakteristikama i rasprostranjenosti pomenutih farmaceutika, kao i upotrebi nanofiltracije za njihovo uklanjanje iz otpadnih voda.

Farmaceutici

Poslednjih decenija je značajno porasla proizvodnja farmaceutika, a time je i njihovo prisustvo u vodenim sredinama. U farmaceutike spadaju analgetici, antiepileptici, sintetički hormoni, antimikrobi, protivupalni lekovi itd. [7]. Smatraju se emergentnim mikrokontaminantima zbog negativnog uticaja na životnu sredinu i zdravlje ljudi. Trenutno dostupni postupci prečišćavanja otpadnih voda ne mogu efikasno ukloniti farmaceutike, stoga se oni često pronalaze u vodenim sredinama u prvobitnom stanju ili dodatno izmenjeni. Za najveći izvor farmaceutika se smatraju pogoni za prečišćavanje voda, dok se između 30 i 90% konzumiranih farmaceutika u vodenim sredinama nalazi kao aktivni metaboliti originalne komponente [8]. Važnim izvorima farmaceutika se takođe smatraju i veterinarske ustanove i bolnice, kao i lekovi sa isteklim rokom trajanja. Među najviše korišćenim i najčešće detektovanim farmaceuticima se nalaze ibuprofen, karbamazepin i diklofenak [9]. U tabeli 1. je prikazana rasprostranjenost ova tri farmaceutika i efikasnost njihovog uklanjanja tradicionalnim tretmanima otpadnih voda.

Tabela 1. Rasprostranjenost i efikasnost uklanjanja ibuprofena, karbamazepina i diklofenaka tradicionalnim tretmanima otpadnih voda [10]

Naziv farmaceutika	Područja detekcije	Količina farmaceutika na ulazu (µg/L)	Količina farmaceutika na izlazu (µg/L)	Efikasnost uklanjanja (%)
Ibuprofen	Kina, Evropska unija, Grčka, Koreja, Švedska, Velika Britanija, SAD, Bosna i Hercegovina, Srbija, Hrvatska	<0,004 – 603	do 55	72 – 100
Karbamazepin	Kina, Evropska unija, Grčka, Koreja, Španija, Velika Britanija, Bosna i Hercegovina, Srbija, Hrvatska	<0,04 – 3,78	<0,005 – 4,60	<0 – 62,3
Diklofenak	Evropska unija, Grčka, Koreja, Velika Britanija, Švedska, Švajcarska, Bosna Hercegovina, Srbija, Hrvatska	<0,001 – 94,2	<0,001 – 0,69	<0 – 81,4

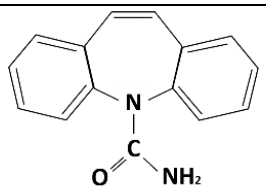
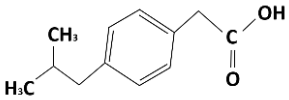
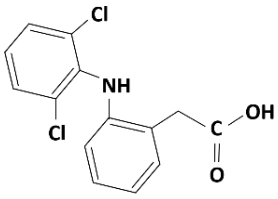
Ibuprofen, karbamazepin i diklofenak predstavljaju značajan problem za životnu sredinu zbog nedovoljno efikasnih dostupnih tretmana otpadnih voda koji se primenjuju na industrijskom nivou [11], dok se proizvodnja i upotreba pomenutih farmaceutika povećava.

Ibuprofen je antiinflamatorni lek koji predstavlja treći najviše upotrebljeni lek na svetu [12]. Čestoj upotrebi doprinosi i mogućnost kupovine ibuprofena bez recepta lekara. Smatra se emergentnim mikrokontaminantom zbog česte detekcije u vodenim sredinama, kao i negativnim uticajem na životinje i biljke [13], dok se transformisani oblik ibuprofena smatra toksičnijim u odnosu na originalnu komponentu. Najčešće se pronalazi u otpadnim vodama veterinarskih ustanova, bolnica i fabrika za proizvodnju lekova, međutim, zbog učestale upotrebe ibuprofena, metaboliti ibuprofena pronalaze put u životnu sredinu i iz domaćinstava. U životnoj sredini se često može pronaći metabolisani ibuprofen i ibuprofen sa isteklim rokom trajanja [14], dok fizičko-hemijske karakteristike ibuprofena sprečavaju mikroorganizme da ga degradiraju.

Karbamazepin je antiepileptik koji se primenjuje protiv bolova koji su povezani sa neurološkim poremećajima. Usled dugog vremenskog perioda unosa velikih doza karbamazepina (100-2000 mg dnevno), proizvodi se velika količina karbamazepina, stoga je često prisutan u životnoj sredini. Smatra se da je godišnja potrošnja karbamazepina 1014 tona [15]. Tradicionalni procesi prečišćavanja otpadnih voda nisu efikasni u uklanjanju karbamazepina, dok napredni tretmani vode za piće uklanjanju karbamazepin do 90% [16]. Pored toga, kao i ibuprofen, otporan je na biodegradaciju. Pored otpadnih voda, detektovan je i u površinskim vodama (do 1,1 µg/L) i u vodi za piće (30 ng/L) [17].

Diklofenak je antiinflamatorni lek čija je godišnja potrošnja oko 940 tona. Često je detektovan u vodenim sredinama, dok se tradicionalnim tretmanima otpadnih voda uklanja najčešće u opsegu od 21-40%. Diklofenak i njegovi metaboliti spadaju u emergentne mikrokontaminante, dok se pretpostavlja da je koncentracija prisutnih metabolita diklofenaka u vodenim sredinama slična kao koncentracija originalne komponente [15]. Karakteristike ibuprofena, diklofenaka i karbamazepina su prikazane u tabeli 2.

Tabela 2. Karakteristike karbamazepina, ibuprofena i diklofenaka

Naziv farmaceutika	Karbamazepin	Ibuprofen	Diklofenak
Strukturna formula			
Formula	$C_{15}H_{12}N_2O$	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$
Molekulska masa	236,27 g/mol	206,28 g/mol	296,16 g/mol
pKa	2.30	4.91	4.15
Naelektrisanje	Neutralan	Negativno naelektrisan	Negativno naelektrisan

Nanofiltracija ibuprofena, karbamazepina i diklofenaka

Do danas, mnogi membranski procesi su ispitivani zarad boljeg uklanjanja emergentnih mikrokontaminanata iz vode. Membranske filtracije predstavljaju jedno od važnijih rešenja u ponovnoj upotrebi otpadnih voda. Nanofiltracija se pokazala kao efikasna metoda u uklanjanju različitih mikrokontaminanata iz otpadnih voda, površinskih voda, kao i vode za piće. Uzimajući u obzir učestalost i rasprostranjenost ibuprofena, karbamazepina i diklofenaka koji su detektovani u otpadnim vodama, razna istraživanja su ispitivala efikasnost nanofiltracije u uklanjanju upravo ovih farmaceutika.

Yoon i saradnici [18] su poredili upotrebu nanofiltracije i ultrafiltracije za uklanjanje 27 farmaceutika, uključujući karbamazepin, diklofenak i ibuprofen. Za nanofiltraciju su koristili poliamidnu membranu sa graničnom molekulskom masom od 600±200 Da. Nanofiltracija se pokazala efikasnija u odnosu na ultrafiltraciju u uklanjanju sva tri emergentna mikrokontaminanta. Postignuto je uklanjanje karbamazepina i ibuprofena između 40 i 50%, dok je manje od 30% diklofenaka uklonjeno pri upotrebi ove nanofiltracione membrane. Granična molekulska masa korišćene nanofiltracione membrane je značajno veća od molekulske mase sva tri farmaceutika, stoga je i njihovo uklanjanje manje u odnosu na druga istraživanja. Za razliku od Yoon i saradnika [18], Kimura i saradnici [19] su koristili poliamidnu membranu sa graničnom molekulskom masom od 200 Da, pri čemu je postignuto uklanjanje 93% diklofenaka iz rastvora u toku 24h.

Nghiem i saradnici [20] su pratili uticaj pH vrednosti rastvora na retenciju karbamazepina i ibuprofena nanofiltracionim poliamidnim membranama. Pri primenjenim pH vrednostima, karbamazepin se u rastvoru nalazio u nenaelektrisanom obliku, dok je ibuprofen bio negativno naelektrisan. Postignuto uklanjanje karbamazepina je posledica samo veličine molekula, dok su na uklanjanje ibuprofena uticale i elektrostatičke interakcije između membrane i molekula. Slične zaključke su izveli Verliefde i saradnici [21] koji su ispitivali uklanjanje karbamazepina, ibuprofena i diklofenaka sa dve poliamidne membrane (granične molekulske mase 200 Da i 150-300 Da). Postignuto je uklanjanje neutralnog karbamazepina od 80%, dok je uklanjanje negativno naelektrisanih ibuprofena i diklofenaka iznad 90%. Efikasnije uklanjanje negativno naelektrisanih molekula se smatra posledicom elektrostatičke repulzije između negativno naelektrisanih čestica i negativno naelektrisane membrane. Bellona i Drewes [22] su uočili najveću retenciju ibuprofena na pH 3, primenom dve poliamidne membrane sa graničnom molekulskom masom od 200 i 300 Da. Iste komercijalne membrane su primenjivali i Yangali-Quintanilla i saradnici[23] koji su pratili uticaj čistih i zaprljanih membrana na uklanjanje farmaceutika, uključujući i ibuprofen i karbamazepin. Postignuta je veća retencija naelektrisanog ibuprofena u odnosu na karbamazepin, dok je zaprljanost negativno uticala na uklanjanje farmaceutika. Smanjenu efikasnost uklanjanja karbamazepina zaprljanim nanofiltracionim membranama su pokazali i Azaïs i saradnici [24], dok su čistim membranama postigli retenciju iznad 80%. Razna istraživanja se bave i modifikacijom membrana radi poboljšanja efikasnosti uklanjanja emergentnih mikrokontaminanata. Kim i saradnici [25] su hemijskom modifikacijom nanofiltracionih membrana metakrilnom kiselinom postigli povećanje retencije ibuprofena od 98,1% na 99,7%.

Pored toga, Huang i saradnici [26] su ispitivali uticaj modifikacije poliamidne membrane sa polidopaminom na uklanjanje emergentnih mikrokontaminanata, uključujući i ibuprofena, diklofenaka i karbamazepina. Postignuta je retencija ibuprofena i diklofenaka kao naelektrisanih čestica je iznad 99%, dok je retencija neutralnog karbamazepina iznosila 78,2%.

Zaključak

Negativan uticaj emergentnih mikokontaminanata na životnu sredinu i zdravlje ljudi je razlog zašto se sve više istraživanja posvećuje novim metodama njihovog uklanjanja. Porast upotrebe farmaceutika, prvenstveno ibuprofena, diklofenaka i karbamazepina, kao i nedovoljno efikasni tradicionalni tretmani otpadnih voda, doveli su do česte detekcije ovih farmaceutika i njihovih metabolita u vodenim sredinama. Sve više istraživanja se bavi primenom nanofiltracije u uklanjanju pomenutih emergentnih mikrokontaminanata. Različita fizičko-hemijska svojstva ibuprofena, karbamazepina i diklofenaka utiču na efikasnost njihovog uklanjanja iz vode. Na efikasnost uklanjanja pomenutih farmaceutika iz vode je uticala veličina molekula, veličina pora membrana, kao i naelektrisanje molekula i membrana. Veliki procenat uklonjenih farmaceutika iz vode primenom nanofiltracije pokazuje visok potencijal upotrebe nanofiltracije u tretmanima otpadnih voda.

Zahvalnost

Finansira Evropska unija. Izneti stavovi i mišljenja su, međutim, samo autora i ne odražavaju nužno stavove Evropske unije ili Izvršne agencije EU. Za njih se ne može smatrati odgovornim ni Evropska unija ni organ koji dodeljuje sredstva. Ova studija je sprovedena u okviru projekta TwiNSol-CECs koji je dobio sredstva iz programa Horizont Evropa u okviru ugovora o grantu br. 101059867.

Literatura

[1] Loos, R., Gawlik, B. M., Locoro, G., Rimaviciute, E., Contini, S., & Bidoglio, G. (2009). EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. *Environmental pollution*, *157*(2), 561-568.
[2] Richardson, S. D., & Kimura, S. Y. (2016). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, *88*(1), 546-582.
[3] Richardson, S. D., & Ternes, T. A. (2011). Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical chemistry*, *83*(12), 4614-4648.
[4] Rizzo, L., Malato, S., Antakyali, D., Beretsou, V. G., Đolić, M. B., Gernjak, W., ... & Fatta-Kassinos, D. (2019). Consolidated vs new advanced treatment methods for the removal of contaminants of emerging concern from urban wastewater. *Science of the Total Environment*, *655*, 986-1008.
[5] Zhang, Z., Hibberd, A., & Zhou, J. L. (2008). Analysis of emerging contaminants in sewage effluent and river water: comparison between spot and passive sampling. *Analytica chimica acta*, *607*(1), 37-44.
[6] Anumol, T., Vijayanandan, A., Park, M., Philip, L., & Snyder, S. A. (2016). Occurrence and fate of emerging trace organic chemicals in wastewater plants in Chennai, India. *Environment international*, *92*, 33-42.
[7] Grdulska, A., & Kowalik, R. (2020). Pharmaceuticals in water and wastewater–overview. *Structure and Environment*, *12*(2), 79-84.

[8] Halling-Sørensen, B. N. N. S., Nielsen, S. N., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Lützhøft, H. H., & Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, *36*(2), 357-393.
[9] Trombini, C., Hampel, M., & Blasco, J. (2019). Assessing the effect of human pharmaceuticals (carbamazepine, diclofenac and ibuprofen) on the marine clam Ruditapes philippinarum: An integrative and multibiomarker approach. *Aquatic Toxicology*, *208*, 146-156.
[10] Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., ... & Wang, X. C. (2014). A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the total environment*, *473*, 619-641.
[11] Parolini, M. (2020). Toxicity of the Non-Steroidal Anti-Inflammatory Drugs (NSAIDs) acetylsalicylic acid, paracetamol, diclofenac, ibuprofen and naproxen towards freshwater invertebrates: A review. *Science of the Total Environment*, *740*, 140043.
[12] Marchlewicz, A., Guzik, U., & Wojcieszyńska, D. (2015). Over-the-counter monocyclic non-steroidal anti-inflammatory drugs in environment—sources, risks, biodegradation. *Water, Air, & Soil Pollution*, *226*, 1-13.
[13] Jan-Roblero, J., & Cruz-Maya, J. A. (2023). Ibuprofen: Toxicology and Biodegradation of an Emerging Contaminant. *Molecules*, *28*(5), 2097.
[14] Chopra, S., & Kumar, D. (2020). Ibuprofen as an emerging organic contaminant in environment, distribution and remediation. *Heliyon*, *6*(6), e04087.
[15] Zhang, Y., Geißen, S. U., & Gal, C. (2008). Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies. *Chemosphere*, *73*(8), 1151-1161.
[16] Décima, M. A., Marzeddu, S., Barchiesi, M., Di Marcantonio, C., Chiavola, A., & Boni, M. R. (2021). A review on the removal of carbamazepine from aqueous solution by using activated carbon and biochar. *Sustainability*, *13*(21), 11760.
[17] Zhou, X. F., Dai, C. M., Zhang, Y. L., Surampalli, R. Y., & Zhang, T. C. (2011). A preliminary study on the occurrence and behavior of carbamazepine (CBZ) in aquatic environment of Yangtze River Delta, China. *Environmental Monitoring and Assessment*, *173*, 45-53.
[18] Yoon, Y., Westerhoff, P., Snyder, S. A., Wert, E. C., & Yoon, J. (2007). Removal of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals by nanofiltration and ultrafiltration membranes. *Desalination*, 202(1-3), 16-23.
[19] Kimura, K., Amy, G., Drewes, J. E., Heberer, T., Kim, T. U., & Watanabe, Y. (2003). Rejection of organic micropollutants (disinfection by-products, endocrine disrupting compounds, and pharmaceutically active compounds) by NF/RO membranes. *Journal of membrane science*, 227(1-2), 113-121.
[20] Nghiem, L. D., Schäfer, A. I., & Elimelech, M. (2005). Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes. *Environmental science & technology*, 39(19), 7698-7705.
[21] Verliefde, A. R., Heijman, S. G. J., Cornelissen, E. R., Amy, G., Van der Bruggen, B., & Van Dijk, J. C. (2007). Influence of electrostatic interactions on the rejection with NF and assessment of the removal efficiency during NF/GAC treatment of pharmaceutically active compounds in surface water. *Water Research*, 41(15), 3227-3240.
[22] Bellona, C., & Drewes, J. E. (2005). The role of membrane surface charge and solute physico-chemical properties in the rejection of organic acids by NF membranes. *Journal of Membrane Science*, 249(1-2), 227-234.

[23] Yangali-Quintanilla, V., Sadmani, A., McConville, M., Kennedy, M., & Amy, G. (2009). Rejection of pharmaceutically active compounds and endocrine disrupting compounds by clean and fouled nanofiltration membranes. *Water Research*, 43(9), 2349-2362.
[24] Azaïs, A., Mendret, J., Gassara, S., Petit, E., Deratani, A., & Brosillon, S. (2014). Nanofiltration for wastewater reuse: counteractive effects of fouling and matrice on the rejection of pharmaceutical active compounds. *Separation and Purification Technology*, 133, 313-327.
[25] Kim, J. H., Park, P. K., Lee, C. H., & Kwon, H. H. (2008). Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micro-pollutants (EDCs and PhACs) in drinking water treatment: Graft polymerization and cross-linking followed by functional group substitution. *Journal of Membrane Science*, 321(2), 190-198.
[26] Huang, S., McDonald, J. A., Kuchel, R. P., Khan, S. J., Leslie, G., Tang, C. Y., ... & Fane, A. G. (2021). Surface modification of nanofiltration membranes to improve the removal of organic micropollutants: Linking membrane characteristics to solute transmission. *Water Research*, 203, 117520.

PRIRODNA RUDA PIROFILIT KAO POTENCIJALNI MATERIJAL ZA PREČIŠĆAVANJE OTPADNIH VODA

Katarina Tošić, Sara Mijaković, Sanja Milošević Govedarović, Ana Vujačić Nikezić, Anđela Mitrović Rajić, Jasmina Grbović Novaković, Bojana Paskaš Mamula

Centar izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, POB 522, Beograd, Srbija, katarina.tosic@vin.bg.ac.rs

Izvod

U radu je ispitivana prečišćena ruda pirofilit, u cilju dobijanja keramičkih membrana koje bi služile za prečišćavanje otpadnih voda. Uzorci prirodne rude pirofilit koji potiču iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina su ultrazvučno prečišćeni i od njih su napravljene pastile pod pritiskom od 50 MPa. Pastile su zatim termički tretirane na temperaturi od 1050 °C u trajanju od 2h, a infracrvenom spektroskopijom sa Furijeovom transformacijom (FTIR), ramanskom spektroskopijom ispitane su mikrostrukturne osobine materijala dok je ponašanje materijala nakon termičkog tretmana ispitano termogravimetrijskom analizom i diferencijalnom termalnom analizom. Rezultati ukazuju da je već 2 sata termičke obrade dovoljno da dođe do dehidroksilacije pirofilita odnosno oslobađanja OH grupa i stvaranja porozne strukture pogodne za dobijanje keramičkih membrana.

Ključne reči: pirofilit, keramičke membrane, mikrostruktura, FTIR, Ramanska spektroskopija, DTA.

Uvod

Potreba za razvojem efikasnih i ekološki prihvatljivih metoda za prečišćavanje kontaminiranih voda i smanjenje ili potpuno eliminisanje zagađivača [1-4] je sve izraženija. Svaki tretman ima svoja ograničenja ne samo u pogledu troškova, već i u pogledu izvodljivosti, efikasnosti, pouzdanosti kao i uticaja na životnu sredinu. Među različitim postupcima koji se trenutno primenjuju u tretmanu otpadnih voda, samo nekoliko se obično koristi u industriji, iz tehnoloških i ekonomskih razloga [2, 4]. Jedan od njih je adsorpcija koja se pokazala kao najbolji proces prečišćavanja vode i smatra se vrlo efikasnom metodom za kontrolu zagađenja uopšte. Tehnike adsorpcije karakteriše široka dostupnost, niska cena, velika efikasnost, jedinstvenost rada, kao i isplativost. Ključno za tehnologiju adsorpcije je da se primene ekološki, jeftini i efikasni adsorbenti [5] pa je u tom smislu prepoznata i razvijana upotreba glina. Prednosti glina su niska cena, visoka specifična površina, dostupnost, veliki potencijal za izmenu jona, odlična adsorpciona svojstva i netoksičnost. Jedna od bitnih karakteristika je i to što sadrži lako izmenljive jone na svojoj površini, pa je zbog toga veoma interesantna u primeni vezanoj za prečišćavanje i zadržavanje naelektrisanih štetnih vrsta prisutnih u zagađenim vodama [6]. Termičkom, hemijskom ili mehaničkom modifikacijom moguće je poboljšati njena adsorpciona svojstva jer se utiče na zapreminu pora, specifičnu površinu, kao i na broj katalitički aktivnih mesta koji povećavaju sposobnost adsorpcije zagađujućih supstanci, nakon obrade ili modifikacije [5].

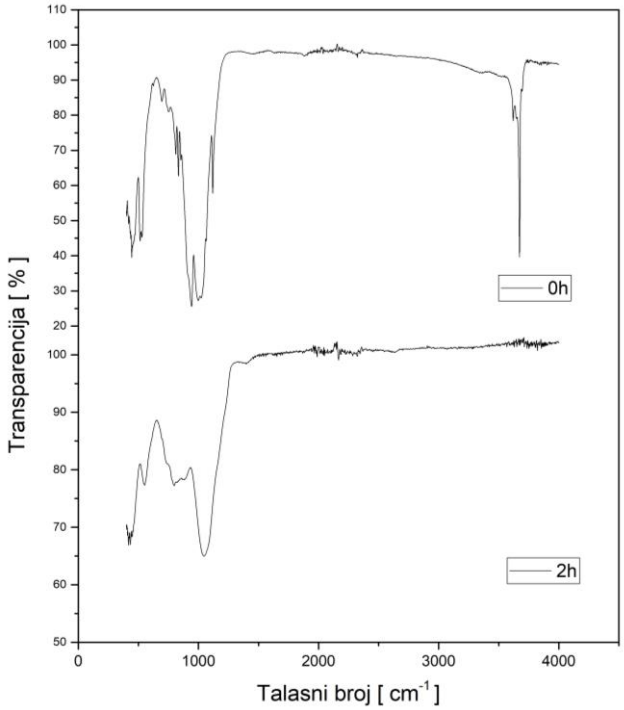
Jedan od najzastupljenijih prirodnih glinenih materijala je pirofilit, teorijske formule $Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$. Pirofilit sa svojom 2:1 dioktaedarskom strukturom sadrži ploču oktaedra Al-O(OH) koja se nalazi u ,,sendviču'' između dva sloja SiO_4 tetraedra koja su povezana [7].
Slojevi pirofilita su elektroneutralni i zato, za razliku od mike i smektita, pirofilit u svojim međuslojevima ne sadrži katjone i molekule vode [8]. Karakterišu ga niska električna i toplotna provodljivost, nisko reverzibilno termalno širenje i koeficijent širenja, kao i odlična stabilnost pri zagrevanju [9]. Zbog svoje velike rasprostranjenosti u prirodi, u poslednje vreme privlači veliko interesovanje [10].

Eksperimentalni deo

Polazni uzorci prirodne rude pirofilita dobijeni su iz rudnika Parsovići, Bosna i Hercegovina. Uzorak pirofilita najpre je rastvoren u dejonizovanoj vodi, a zatim tretiran 30 minuta u ultrazvučnoj kadi da bi se na taj način odstranile nepotrebne faze. Od prečišćenog pirofilita napravljene su pastile pod pritiskom od 50 MPa koje su termički tretirane 2h na temperaturi od 1050 °C i koje su dalje ispitivane.
FTIR-ATR analiza je urađena na uređaju Thermo Scientific Nicolet iS10 Spectrometer. Spektri su snimani u opsegu od 400-4000 cm^{-1}, sa rezolucijom od 4 cm^{-1}. Ramanski spektri u ovom radu snimljeni su na DXR Raman mikroskopu sa laserom 532 nm, pri snazi od 8 mW. Spektri su korigovani na fluorescenciju u programu Omnic korišćenjem polinoma petog reda. DTA-TGA uređaj bio je SETARAM apparatus (Setsys Evolution). Uzorci su stavljani u posude od aluminijuma i zagrevani do 1000 °C, sa brzinom zagrevanja od 10 °C/min. Radna atmosfera bio je sintetički vazduh.

Rezultati i diskusija

Na slici 1 prikazani su ATR-FTIR spektri uzorka pirofilita pre i nakon termičkog tretiranja u trajanju od 2h. Uočava se da traka na 3673 cm^{-1} koja se pripisuje vibraciji veze Al-OH [10-15] nestaje nakon termičkog tretmana. Na 3619 cm^{-1} nalazi se OH istežuća vibracija [10] koja takođe nestaje ako se uzorak zagreje na 1050 ^oC. Nestajanje navedenih vibracija u kojima učestvuje OH grupa iz spektra termički tretiranog uzorka sugeriše da se odigrala dehidroksilacija pirofilita. Traka na 1119 cm^{-1} pripada Si-O vibraciji u ravni [16] i nestaje nakon termičkog tretmana, dok se traka koja potiče od Si-O veze, karakteristične za aluminosilikate, nakon 2h, pomerila na 1046 cm^{-1} (tabela 1). Dve trake prisutne samo kod čistog pirofilita na 942 cm^{-1} i 998 cm^{-1} potiču od savijajućih vibracija Al-OH veze [17], odnosno istežućih vibracija Si-O i Si-O-Al [10-15]. Traka na 833 cm^{-1} pripada vibraciji savijanja Al-OH [11] i nestaje pri termičkom tretmanu, što ukazuje na to da su OH grupe koje koordinišu centralne atome Al, oslobođene i da dolazi do oštećenja oktaedarskih listova. Uočene oktaedarske vibracije AlO_6 [10] na 529 cm^{-1} pirofilita bez termičkog tretmana, koje nestaju nakon termičkog tretmana, kao što je slučaj i sa trakom na 514 cm^{-1} koja potiče od vibracija savijanja Si-O-Si veze ukazuju na narušavanje i tetraedarskih ploča. Prisustvo kvarca potvrđuje traka na 799 cm^{-1} [11].

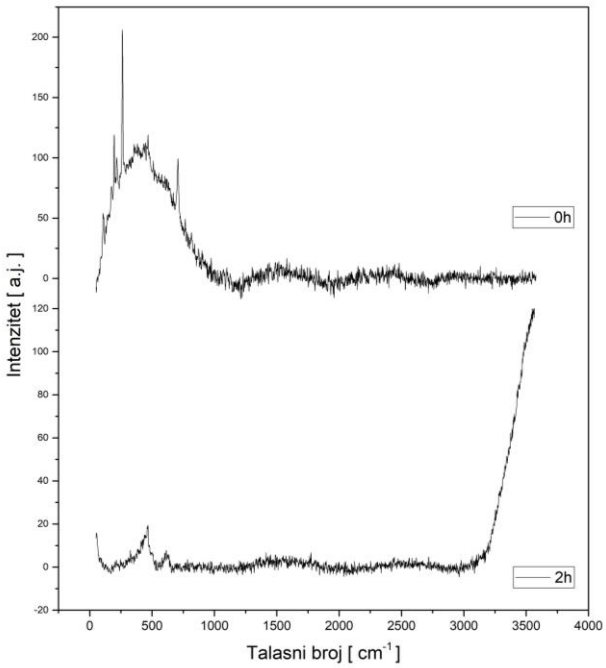


Slika 1. *FTIR spektar uzorka pirofilita koji nije termički tretiran (0h) i koji je tretiran 2 sata (2h) na temperaturi od 1050°C*

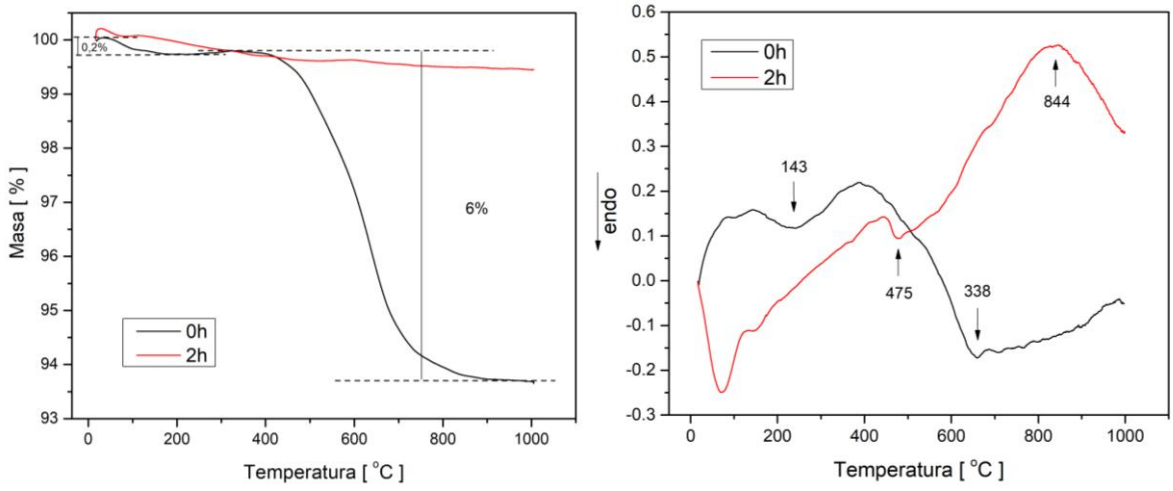
Tabela 1. *Trake na FTIR spektru uzorka pirofilita koji nije termički tretiran (0h) i koji je tretiran 2 sata (2h)*

Vreme trajanja termičke obrade		**Vibracioni mod**
0h	**2h**	
Vibracione trake		
[cm^{-1}]	**[cm^{-1}]**	
	417	
444	432	savijajuća Si-O [13]
514		vibracije savijanja Si-O-Si [11]
529		oktaedarske vibracije AlO_6 ploča [10]
	553	
	799	kvarc [11]
811		prisustvo Si-O-Al gde je Al u tetraedarskoj koordinaciji [10] kvarc i kaolinit [15]
833		vibracije savijanja Al-OH [11]
	877	vibracije savijanja Al-OH [11]
942		vibracije savijanja Al-OH [11]
998		intenzivno istezanje Si-O i Si-O-Al [18]
1023		Si-O veza (karakteristično za alumosilikate) [10-15]
	1046	Si-O veza (karakteristično za alumosilikate) [10-15]
1119		Si-O istežuće vibracije [16]
3619		OH istezanje koje potiče od ilita i muskovita [10]
3673		OH vibracija veze Al-OH [10-15]

Na ramanskom spektru (slika 2) uzorka pirofilita koji nije termički tretiran, u opsegu od 0 - 800 cm^{-1} uočavaju se oštri maksimumi karakteristični za pirofilit [18]. Takođe, prisutna je široka traka u intervalu od 1200 - 2200 cm^{-1}, koja nestaje pri termičkom tretmanu. Uzrok može biti narušavanje strukture OH veze. Smanjenje intenziteta oštrih maksimuma u opsegu od 0 - 800 cm^{-1} i pojava novog na vrednostima talasne dužine od 438 cm^{-1}, pripisuje se dehidroksilaciji koja potiče od prisustva kaolinita i mulita [18].



Slika 2. *Ramanski spektar uzorka pirofilita koji nije termički tretiran (0h) i koji je tretiran 2 sata (2h) na temperaturi od 1050°C*



a) *b)*

Slika 3: TGA i DTA krive uzorka pirofilita koji nije termički tretiran (0h) i koji je tretiran 2 sata (2h) na temperaturi od 1050°C

Strukturne promene uočene prethodnim metodama, jasno se vide i na DTA-TGA krivama. Termogravimetrijska analiza pirofilita koji nije termički tretiran pokazala je da se oko 0,2% mase gubi u temperaturskom intervalu između sobne temperature i 200 ^{o}C (slika 3a - crna kriva). Na DTA krivoj koja potiče od netretiranog uzorka vide se dva endotermna maksimuma (slika 3b – crna kriva). Prvi maksimum nalazi se u opsegu od 100 - 400 °C i može biti pripisan oslobađanju vezanih molekula vode sa površine, s obzirom da je gubitak mase 0,2% [19], dok se drugi maksimum koji se nalazi u opsegu od 600 - 800 °C povezuje sa dehidroksilacijom pirofilita [20]. Kod termički tretiranog pirofilita, oštar endotermni maksimum na 475 °C (slika 3b - crvena kriva) nastaje zbog prisustva kaolinita, koji počinje da se izdvaja prilikom dužeg zadržavanja na relativno visokim temperaturama [21]. Prema Sanchez-Soto i saradnicima [20], sav gubitak mase od skoro 6%, na TGA krivi netretiranog uzorka (slika 3a - crna kriva), pripisuje se dehidroksilaciji, odnosno gubitku strukturne vode. TGA kriva uzorka tretiranog 2h (slika 3a – crvena kriva) takođe pokazuje blagi gubitak mase, koji se pripisuje oslobađanju zaostale vode [20]. Na DTA krivoj istog uzorka, vidi se jedan egzotermni maksimum (slika 3b - crvena kriva) u opsegu temperatura od 700 - 1000 ^{o}C, za koji se pretpostavlja da nastaje usled transformacije kaolinitne u mulitnu fazu [20].

Zaključak

U ovom radu ispitane su strukturne promene prirodne rude pirofilit nastale nakon termičkog tretmana na temperaturi od 1050 °C u trajanju od 2h i pritisku od 50 MPa. Zaključeno je da termičkim tretmanom dolazi do dehidroksilacije, TGA analiza pokazala je da je ukupan gubitak mase iznosio 6%. Takođe, nakon 2h termičkog tretmana dolazi do narušavanja oktaedarskih i tetraedarskih ploča, što potvrđuje nestanak traka na FTIR spektru, koje potiču od vibracija savijanja Al-OH, oktaedarske vibracije AlO_6, kao i od vibracija savijanja Si-O-Si veze. Na osnovu navedenih rezultata, može se zaključiti da pirofilit pokazuje dobre predispozicije za pravljenje keramičih membrana koje bi služile za prečišćavanje otpadnih voda.

Literatura

[1] Sonune, A., & Ghate, R. (2004). Developments in wastewater treatment methods. *Desalination*, 167, 55–63.

[2] Crini, G., & Lichtfouse, E. (2019). Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 17(1), 145–155.

[3] Oturan, M. A., & Aaron, J. J. (2014). Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment: Principles and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(23), 2577–2641.

[4] Pirilä, M., Saouabe, M., Ojala, S., Rathnayake, B., Drault, F., Valtanen, A., Huuhtanen, M., Brahmi, R., & Keiski, R. L. (2015). Photocatalytic degradation of organic pollutants in wastewater. *Topics in Catalysis*, 58(14–17), 1085–1099.

[5] Gu, S., Kang, X., Wang, L., Lichtfouse, E., & Wang, C. (2019). Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 17(2), 629–654.

[6] Uddin, M. K. (2017). A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*, 308, 438–462.

[7] Li, G., Zeng, J., Luo, J., Liu, M., Jiang, T., & Qiu, G. (2014). Thermal transformation of pyrophyllite and alkali dissolution behavior of silicon. *Applied Clay Science*, 99, 282–288.

[8] Drits, V. A., Derkowski, A., & McCarty, D. K. (2011). New insight into the structural transformation of partially dehydroxylated pyrophyllite. *American Mineralogist*, 96(1), 153–171.
[9] Zelazny, L. W., & Thomas, P. J. (2002). Chapter 13 Pyrophyllite – Talc Minerals. 7, 415–430.
[10] Mukhopadhyay, T. K., Ghatak, S., & Maiti, H. S. (2010). Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties. *Ceramics International*, 36(3), 909–916.
[11] Zhang, J., Yan, J., & Sheng, J. (2015). Dry grinding effect on pyrophyllite-quartz natural mixture and its influence on the structural alternation of pyrophyllite. *Micron*, 71, 1–6.
[12] Mohammadnejad, S., Provis, J. L., & Van Deventer, J. S. J. (2014). Effects of grinding on the preg-robbing behaviour of pyrophyllite. *Hydrometallurgy*, 146, 154–163.
[13] Erdemoğlu, M., Erdemoğlu, S., Sayilkan, F., Akarsu, M., Şener, Ş., & Sayilkan, H. (2004). Organo-functional modified pyrophyllite: Preparation, characterisation and Pb(II) ion adsorption property. *Applied Clay Science*, 27(1–2), 41–52.
[14] Sánchez-Soto, P. J., Sobrados, I., Sanz, J., & Pérez-Rodríguez, J. L. (1993). 29-Si and 27-Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Thermal Transformations of Pyrophyllite. *Journal of the American Ceramic Society*, 76(12), 3024–3028.
[15] Amritphale, S. S., Chandra, N., & Kumar, R. (1992). Sintering behaviour of pyrophyllite mineral: effect of some alkali and alkaline-earth metal carbonates. *Journal of Materials Science*, 27(17), 4797–4804.
[16] Farmer, V. C. (1967). Infrared Absorption Spectrometry in Clay Studies. *Clays and Clay Minerals*, 15(1), 121–142.
[17] Lavat, A. E., Grasselli, M. C., & Tasca, J. E. (2007). Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR. *Ceramics International*, 33(6), 1111–1117.
[18] Wang, A., Freeman, J. J., & Jolliff, B. L. (2015). Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*, 46(10), 829–845.
[19] Ryosuke, K., & Toshihiro, K. (2018). Structural and Compositional Variances in 'Hidrobiotite' Sample From Palabora, South Africa. *Clay Science*, 22(2), 39–52.
[20] Sanchez-Soto, P. J., & Perez-Rodriguez, J. L. (1989). Thermal analysis of pyrophyllite transformations. Thermochimica Acta, 138(2), 267–276.
[21] Pavlikov, V. M., Garmash, E. P., Yurchenko, V. A., Pleskach, I. V., Oleinik, G. S., & Grigor'Ev, O. M. (2011). Mechanochemical activation of kaolin, pyrophyllite, and talcum and its effect on the synthesis of cordierite and properties of cordierite ceramics. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 49(9–10), 564–574.

DETEKCIJA FUNGICIDA KARBENDAZIMA U VODI PRIMENOM ELEKTRODE OD UGLJENIČNE PASTE MODIFIKOVANE PIROFILITOM

Anđela Mitrović Rajić, Katarina Tošić, Sara Mijaković, Sanja Milošević Govedarović, Ana Vujačić Nikezić, Bojana Paskaš Mamula, Jasmina Grbović Novaković

Centar izuzetnih vrednosti za vodoničnu energetiku i obnovljive izvore energije, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerzitet u Beogradu, POB 522, Beograd, Srbija, andjela.mitrovic@vin.bg.ac.rs

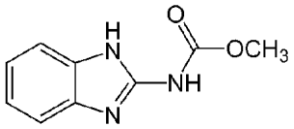
Izvod

Ovaj rad ima za cilj da dizajnira elektrodu od ugljenične paste modifikovanu pirofilitom za potencijalnu upotrebu za detekciju pesticida u vodenim rastvorima. Strukturna i morfološka karakterizacija prirodne gline pirofilit i mehanički modifikovanog pirofilita urađena je rendgenostrukturnom analizom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Elektrohemijske karakteristike ove elektrode ispitivane su cikličnom voltametrijom u 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ u 0,1 M KCl i 0,5 M H_2SO_4 i diferencijalnom pulsnom „striping“ voltametrijom u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4. Pokazano je da maksimum na + 0,96 V u odnosu na Ag/AgCl elektrodu potiče od oksidacije karbendazima na pH 4 u Briton-Robinsonovom puferu. Dobru stabilnost i osetljivost pokazala je elektroda koja je sadržala 50% ugljenične paste i 50% pirofilita mehanički modifikovanog 15 minuta u mlinu sa kuglama. Razvijena metoda je linearna u opsegu od 1 ppm do 10 ppm sa r= 0,999 i granicom detekcije od 0,3 ppm.

Ključne reči: glina, mikrostruktura, elektroda, pesticid, senzor, voltametrija

Uvod

Pesticidi su supstance prirodnog ili sintetičkog porekla koje se koriste za suzbijanje štetočina koje šire bolesti, uništavaju imovinu i useve. Ova jedinjenja lako dospevaju u životnu sredinu. Fungicidi se koriste za suzbijanje različitih biljnih bolesti. Karbendazim (metil 1H-1,3 benzimidazole-2-il karbamat) (slika 1.) je benzimidiazol fungicid koji se široko koristi za suzbijanje biljnih bolesti [1].



Slika 1. Karbendazim – strukturna formula

Karbendazim ima toksičan efekat na sisare. Zbog toga je njegova kontrola i detekcija jako važna. U dosadašnjoj detekciji, najčešće su korišćene hromatografske tehnike, UV-Vis, spektroskopija, fluorometrija, ramanska spektroskopija, a takođe su korišćeni različiti materijali za pravljenje elektroda za voltametrijsko određivanje karbendazima [2-6]. U novije vreme, elektrode od ugljenične paste modifikovane različitim glinama se koriste za kvantitativnu i kvalitativnu detekciju različitih materijala rastvorenih u vodenim rastvorima [7, 8]. Pirofilit je mineral iz glupe filosilikata hemijske formule $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$. Kristalna rešetka pirofilita se sastoji od dve SiO_4 ploče između kojih se nalazi oktaedar $AlO_4(OH)_2$, pa on ima 2:1 strukturu [9].

Ova glina pokazuje jako dobre fizičke i hemijske osobine kao što su inertnost, mekoća, niska električna provodljivost, visoka toplotna provodljivost i visoka tačka topljenja. Zbog svih ovih karakteristika, pirofilit je našao veliku primenu kao adsorbens zagađivača životne sredine, keramici [10-12]. Pirofilit ima slojevitu strukturu, a veze između slojeva su slabe van der Valsove i mogu se lako raskinuti, pa slojevi klize jedan preko drugog. Ovo svojstvo pirofilita je jako važno za njegovu modifikaciju. Mehanohemijska modifikacija pirofilita dovodi do značajnih promena u njegovoj strukturi, do smanjenja veličine čestica, promene morfologije i povećanja specifične površine. Ovaj način modifikacije predstavlja zelenu metodu modifikacije jer ne koristi rastvarače.
U ovom radu je za kvalitativno i kvantitativno određivanje karbendazima kao radna elektroda korišćena elektroda od ugljenične paste modifikovana pirofilitom. Pirofilit je prethodno mehanohemijski aktiviran kako bi se povećala osetljivost elektrode.

Eksperimentalni deo

Ratvor karbendazima koncentracije 2000 ppm (97%, Sigma-Aldrich) je dobijen rastvaranjem ovog pesticida u metanolu. Briton-Robinsonov pufer je dobijen mešanjem 0,04 M H_3BO_3, 0,04 M CH_3COOH, 0,04 M H_3PO4 i 0,2 M NaOH. Sve hemikalije su nabavljene od Sigma-Aldrich. Glina pirofilit je iz rudnika Parsović, Bosna i Hercegovina. Mehanohemijska modifikacija pirofilita urađena je u SPEX Mixer mlinu 5100 sa kuglama. Vreme mlevenja je bilo između 0 i 120 minuta. U tabeli 1. date su oznake uzoraka i vremena mlevenja. Ispitivanja kristalne strukture su urađena na difraktometru Rigaku Ultima IV, Japan. Korišćeni rendgenski snop je bio nikl-filtriran CuKα1, talasne dužine λ=0,1540 nm, koji radi na 40 kV u 40 mA. Merenja su rađena od 5 do 80° (2Θ), dok je brzina skeniranja bila 5°/min sa korakom od 2°. Morfologija uzoraka ispitivana je SEM-EDS korišćenjem JEOL JSM6610LV. Sva elektrohemijska merenja urađena su na Gamry potentiostat Interface 1010E (Gamry Instruments, Warminster, PA, USA) u troelektrodnom sistemu.

Tabela 1. Oznaka uzorka i vreme mlevenja pirofilita

Oznaka uzorka	Vreme mlevenja (min)
P-0	0
P-15	15
P-30	30
P-120	120

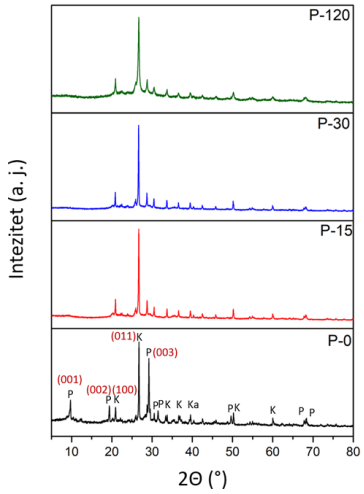
Kao referentna elektroda je korišćena Ag/AgCl elektroda, kao pomoćna platinska žica, dok je kao radna elektroda korišćena konstruisana elektroda od ugljenične paste modifikovana pirofilitom. Ova elektroda se sastoji od bakarne žice koja je provodnik i poliacetilena kao kućišta koje se puni pastom koja se pravi od pirofilita i ugljenika, a kao vezujuća tečnost korišćeno je parafinsko ulje. Kod ciklične voltametrije kao elektroliti su korišćeni 0,5 M H_2SO_4 i 0,1 M KCl kome je dodat 1 mM $K_4Fe(CN)_6$. Merenja su vršena u opsegu potencijala od - 0,5 V do + 1,1 V, dok je brzina skeniranja u oba slučaja iznosila 50 mV/s. Diferencijalna pulsna striping voltametrija rađena je u Briton-Robinsonovom puferu na različitim pH vrednostima od 4-8.

Merenja su vršena u opsegu potencijala od +0,2 V do +1,2 V, akumulacioni potencijal je iznosio -0,15 V, akumulaciono vreme bilo 60 s i brzina skeniranja 50 mV/s, a kroz rastvor je sve vreme produvavan azot. Opseg koncentracije karbendazima u kome je rađeno merenje bio je od 1 ppm do 10 ppm.

Rezultati i diskusija

Rendegonastrukturna analiza

Strukturne promene izazvane različitim trajanjem mehaničkog mlevenja od 0 i 120 minuta date su na slici 2.

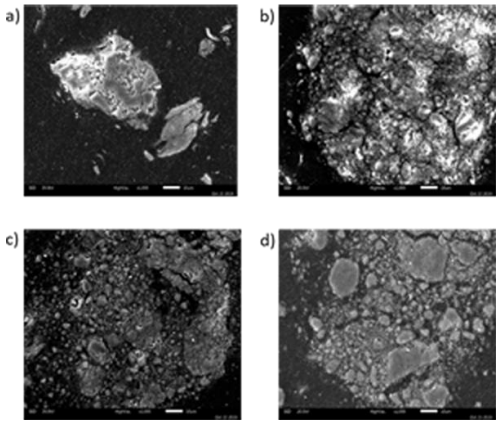


Slika 2. Difraktogrami uzorka koji su mleveni 0 (P-0), 15 (P-15), 20 (P-20) i 120 (P-120) minuta

Dve osnovne faze pisutne u rudi pirofilita iz rudnika Parsović sa karakterističnim refleksijama na uglovima 2Θ su: pirofilit na 9,68° (odgovara (001) refleksiji) i 29,21° (003) i kvarc na 20,94° (100) i 26,72° (001). Karakteristična d vrednost za pirofilit za (001) refleksiju je 9,13 Å, za (003) 3,06 Å, dok za kvarc ona iznosi 4,24 Å (refleksija (100)) i 3,31 Å (refleksija (011)). U toku mehanohemijske modifikacije, dolazi do promene u kristalnoj strukturi pirofilita, što se u difraktogramu može videti kao širenje tipičnih refleksija koje pripadaju pirofilitu ili potpunom nestanku istih. Nakon 15 minuta mlevenja, intezitet refleksija se smanjuje, dok nakon 30 minuta refleksije (001), (002), (003) i (005) skoro da nestaju [13]. Refleksije koje pripadaju kvarcu su i dalje uočljive na difrakogramu zato što kvarc ima tvrđu strukturu od pirofilita, pa je potrebno i veće vreme mlevenja da bi se njegova stuktura promenila.

Skenirajuća elektronska mikroskopija

Morfologija uzoraka koji su mleveni 0, 15, 30 i 120 minuta ispitivane su skenirajućom elektronskom mikroskopijom (slika 3.)

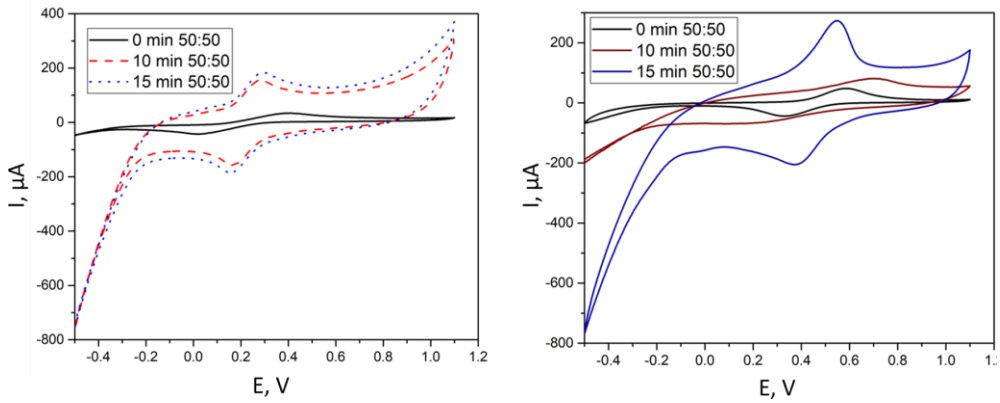


Slika 3. SEM mikografije uzoraka mlevenih a) 0 (P-0) b) 15 (P-15) c) 30 (P-30) i d) 120 minuta (P-120)

Sa slike 3. uočava se da čestice pirofilita imaju laminarnu strukturu, hrapave su površine i različite su veličine. Mehanohemijska modifikacija dovodi do smanjenja veličine čestica, a samim tim i do promena u morfologiji. Čestice više nemaju slojevitu strukturu, već postaju zaobljene sa hrapavom površinom. Nakon 15 minuta mlevenja, dolazi do smanjenja veličine čestica i povećanja specifične površine, a nakon 30 minuta mlevenja, dolazi do aglomeracije. Aglomeracija je izraženija kako raste vreme mlevenja. Ovi aglomerati se sastoje od velikog broja slepljenih čestica, pa je zbog toga specifična površina značajno smanjena kako raste vreme mlevenja i smanjuje se veličine čestica [14].

Ciklična voltametrija

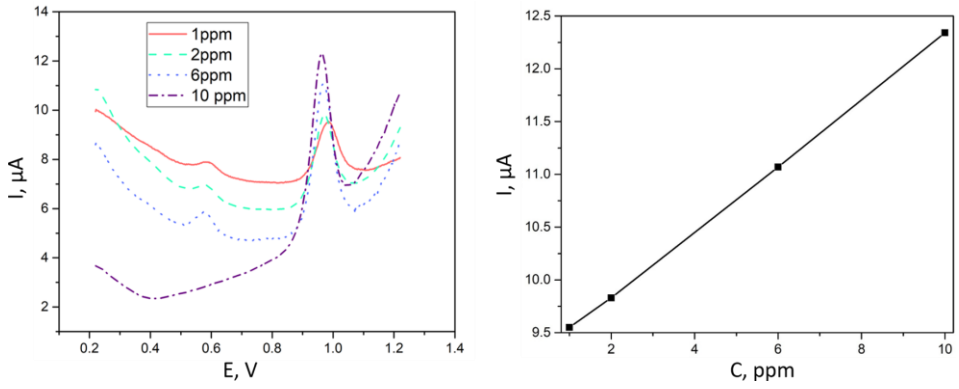
Na slici 4. dati su voltamogrami dobijeni u 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ u 0,1 M KCl (slika 4a) i u 0,5 M H_2SO_4 (slika 4b) na elektrodi od ugljenične paste modifikovane pirofilitom sa parafinskim uljem kao vezujućom tečnošću gde je odnos ugljenika i pirofilita bio 50P:50C za mehanohemijski tretiran pirofilit u vremenu od 0 do 15 minuta. Sve tri elektrode su stabilne, a procesi koji se odigravaju na elektrodama su reverzibilni. Odvajanje od vrha maksimuma do vrha maksimuma je u vezi sa kinetikom prenosa elektrona i na osnovu slike se može zaključiti da su najreverzibilnije i najbrže elektrohemijske reakcije prenosa elektrona kada se koristi elektroda kod koje je pirofilit mehanohemijski tretiran 15 minuta. Ovo je posledica povećanja specifične površine pirofilita.



Slika 4. Voltamogrami dobijeni: a) u 1 mM $K_4Fe(CN)_6$ u 0,1 M KCl i b) 0,5 M H_2SO_4

Diferencijalna pulsna "striping" voltametrija

Na slici 5. dati su diferencijalno pulsni voltamogrami za određivanje karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4 (a) i kalibraciona kriva (b).



a) *b)*

Slika 5. a) Diferencijalno pulsni voltamogrami za određivanje karbendazima u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4 i b) kalibraciona kriva

Maksimum na +0,96 V odgovara oksidaciji karbendazima i raste sa porastom koncentracije ovog pesticida. Detekcija karbendazima rađena je u koncentracionom opsegu od 1 ppm do 10 ppm. U ovom koncentracionom intervalu moguće je izvršiti detekciju sa r= 0,999. Granica kvantifikacije je iznosila 1,03 ppm, limit detekcije 0,3 ppm, a relativna standardna devijacija 2,3 %.

Zaključak

Mikrostrukturna i morfološka analiza dobijena rengenostrukturnom analizom i skenirajućom elektronskom mikroskopijom pokazuje da mehanohemijska modifikacija pirofilita dovodi do poboljšanja njegovih sorpcionih svojstva. Ovaj materijal je pokazao odličnu elektrohemijsku aktivnost, pa se može koristiti kao komponenta u konstrukciji elektrohemijskih senzora za detekciju karbendazima. Rezultati dobijeni cikličnom voltametrijom pokazuju da je elektroda konstruisana na ovaj način stabilna, jednostavna za konstrukciju i visoko osetljiva. Ovaj senzor je u Briton-Robinsonovom puferu na pH 4 pokazao najveću osetljivost u opsegu od 1 ppm do 10 ppm sa granicom detekcije od 0,3 ppm.

Literatura

[1] Margarita Stoytcheva (Ed.). (2011). *Pesticides in the Modern World: Trends in Pesticides Analysis*. Rijeka, Croatia: InTech.

[2] Del Pozo, M., Hernández, L., Quintana C. (2010). A selective spectrofluorimetric method for carbendazim determination in oranges involving inclusion-complex formation with cucurbit[7]uril, *Talanta, 81*(4-5), 1542–1546.

[3] Trtić-Petrović, T., Đorđević, J., Dujaković, N., Kumrić, K., Vasiljević, T., Laušević, M. (2010). Determination of selected pesticides in environmental water by employing liquid-phase microextraction and liquid chromatography–tandem mass spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry, 397*(6), 2233–2243.
[4] Strickland, A. D., Batt, C. A. (2009). Detection of Carbendazim by Surface-Enhanced Raman Scattering Using Cyclodextrin Inclusion Complexes on Gold Nanorods. *Analytical Chemistry*, *81*(8), 2895–2903.
[5] Kalijadis, A., Đorđević, J., Papp, Z., Jokić, B., Spasojević, V., Babić, B., Trtić Petrović, T. (2017). A novel paste electrode based on nitrogen-doped hydrothermal carbon for electrochemical determination of carbendazim. *Journal Serbian Chemical Society 82*(11), 1259- 1272.
[6] Khare, N. G., Dar, R. A., Srivastava, A. K. (2015). Determination of Carbendazim by Adsorptive Stripping Differential Pulse Voltammetry Employing Glassy Carbon Paste Electrode Modified with Graphene and Amberlite XAD 2 Resin. *Electroanalysis 27*(8), 1915–1924.
[7] Pekin, M., Bayraktepe, D. E., Yazan, Z. (2017). Electrochemical Sensor Based on a Sepiolite Clay Nanoparticle-Based Electrochemical Sensor for Ascorbic Acid Detection in Real-Life Samples. *Ionics, 23*(12), 3487–3495.
[8] Momčilović, M. Z., Ranđelović, M. S., Purenović, M. M., Đorđević, J. S., Onjia, A., Matović, B. (2016). Morpho-Structural, Adsorption and Electrochemical Characteristics of Serpentinite. *Separation and Purification Technology, 163*, 72–78.
[9] Qin, X., Zhao, J., Wang, J., He, M. (2020). Atomic Structure, Electronic and Mechanical Properties of Pyrophyllite under Pressure: A First-Principles Study, *Minerals 10*(9), 778.
[10] Sayılkan, H., Erdemoğlu, S., Şener, Ş., Sayılkan, F., Akarsu, M., Erdemoğlu, M. (2004). Surface modification of pyrophyllite with amino silane coupling agent for the removal of 4-nitrophenol from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science, 275*(2), 530–538.
[11] Mohammadnejad, S., Provis, J. L., van Deventer, J. S. J. (2014). Effects of grinding on the preg-robbing behaviour of pyrophyllite. *Hydrometallurgy*, *146*, 154–163.
[12] Mukhopadhyay, T. K., Ghatak, S., Maiti, H. S. (2010). Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties, *Ceramics International 36*(3), 909–916.
[13] Mitrović Rajić, A. I., Milićević, J. S., Grbović Novaković, J. D. (2022). Development of modified pyrophyllite carbon paste electrode for carbendazim detection. *Materials and Manufacturing Processes* , 1-7.
[14] Sánchez-Soto, P. J., Pérez-Rodríguez, J. L. (1989). Thermal analysis of pyrophyllite transformations. *Thermochimica Acta, 138*(2)*, 267–276.*

HIDROGEOLOŠKE KARAKTERISTIKE PODRUČJA CERNIČKOG POLJA (ISTOČNA HERCEGOVINA) SA POSEBNIM OSVRTOM NA RIZIK OD ZAGAĐENJA PODZEMNIH VODNIH RESURSA

Petar Vojnović[1]

Rudarsko-geološki fakultet Univerziteta u Beogradu, Departman za hidrogeologiju, Centar za hidrogeologiju karsta, Đušina 7, e-mail: petar.vojnovic@rgf.bg.ac.rs

Izvod

Područje istraživanja nalazi se u jugoistočnom dijelu Republike Srpske te pripada slivu rijeke Trebišnjice. U zoni Cerničkog polja još od sredine dvadesetog vijeka, vršila su se hidrogeološka istraživanja u više navrata. Međutim, do sada posebna pažnja nije pridavana sveobuhvatnoj analizi i sintezi dobijenih rezultata, kao ni problemu zaštite podzemnih voda. Tokom 2018. godine izvršena su hidrogeološka istraživanja šire okoline sa ciljem definisanja pravca, smjera i brzine kretanja podzemnih voda u čiju svrhu su korišćene metode rekonosciranja terena i opita obilježavnja. Sa hidrogeološkog aspekta dominantnu ulogu ima karstni tip izdani, dok se režim isticanja podzemnih voda, koji u najvećoj mjeri zavisi od infiltracije oborinskih voda, ocjenjuje kao neravnomjeran sa odnosom između minimalne i maksimalne izdašnosti od Qmin:Qmax =1:6000. Opitom obilježavanja utvrđena je podzemna veza sa estavelom Obod u Fatničkom polju i vrelu Trebišnjice u Bileći, sa brzinama većim od 0,5 cm/s. S obzirom da karstni tereni predstavljaju geološki fenomen koji se odlikuje znatnom anizotropijom i otkrivenošću, postoji mogućnost brzog pogoršavanja kvaliteta izdanskih voda. Iz tog razloga posebna pažnja posvećena je definisanju hazarda, kojih u okolini Gacka ima poprilično, koji bi u kombinaciji sa izradom adekvatnih karta ranjivosti, dali jasniji uvid o postojanju rizika od zagađenja inicijalno čistih podzemnih vodnih resura.

Ključne reči: karst, podzemne vode, Cerničko polje, Ključka rijeka, zaštita podzemnih voda

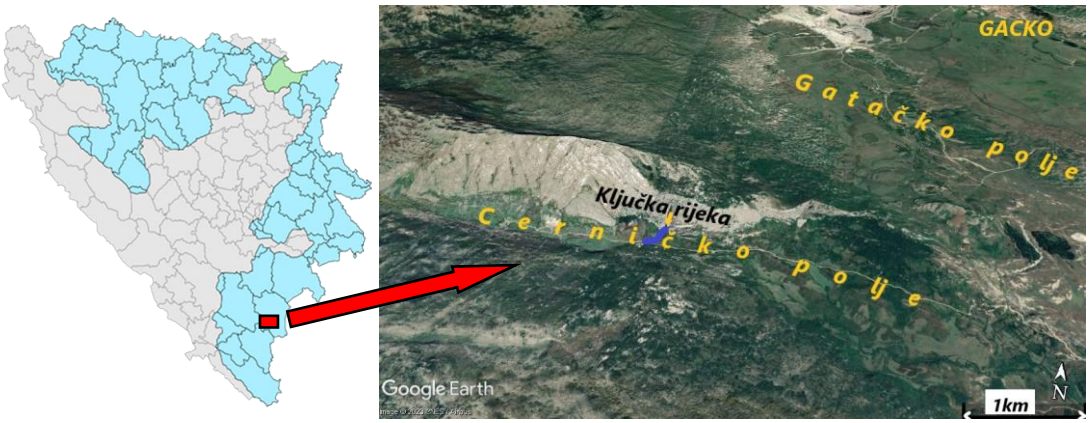
Uvod

Cerničko polje sa Ključkom rijekom kao glavnim tokom, predstavljaja dio jedinstvene i u svijetu geologije karsta poznate hidrogeološke cjeline. Višegodišnjih istraživanja šire zone Cerničkog polja odnosila su se prvenstveno na koncepciju korišćenja ovog prostora za akumuliranje voda koje se prirodnim i dijelom vještačkim putem transportuju iz hipsometrijski višeg Gatačkog polja ka Fatničkom polju i vrelima Trebišnjice tj. na hipsometrijski nižim kotama od Cerničkog polja. Iz tog razloga do sada na ovom području su izvedena određena hidrogeološka istraživanja sa ciljem osmatranja fluktuacije podzemnih voda u različitim hidrogeološkim uslovima. Podzemne vode iz karsta koje su osnovni vid vodosnabdevanja oko 25 % svjetske populacije [1] ujedno su i najpodložnije zagađenju u poređenju sa ostalim geološkim formacijama, prvenstveno zbog brze cirkulacije izdanskog toka, što je i slučaj kod gotovo cijelog sliva rijeke Trebišnjice.

Ono što čini ovaj teren specifičnim jeste svakako njegova anizotropija, nastala kao posledica udruženog rada tektonske aktivnosti i samog karstnog procesa, što rezultira povećanim rizikom od zagađenja podzemnih voda koji se u njima nalaze. Uzimajući u obizir važnost očuvanja ispravnog kvaliteta ovih vodnih resursa, potrebno je posebnu pažnju posvetiti aktivnostima koji će dovesti do zaštite. Sa tim u vezi, danas se u svijetu koristi veliki broj metoda razvijenih upravo za ocjenu ranjivosti karstnih terena, čija bi primjena u ovakvim terenima dala jasnu sliku rizika od zagađenja, izdvajanjem najugroženijih područja kojima bi trebalo posvetiti posebnu pažnju sa aspekta zaštite.

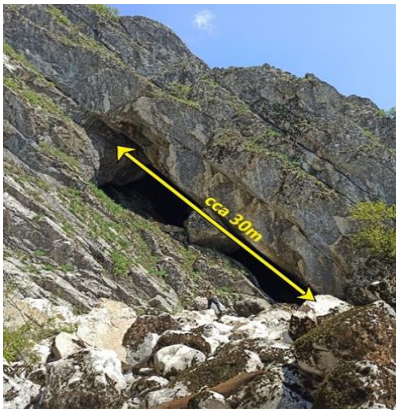
Opšte karakteristike

Šira zona područja istraživanja predstavlja jugoistočni dio Republike Srpske. Cerničko polje (Slika 1), preko koga teče Ključka rijeka, spada među manja karstna polja sa površinom oko 3 km^2. Područje je brdsko-planinsko sa velikim brojem uvala, brda, vrtača, ponora, izvora i svih drugih podzemnih i površinskih morfoloških oblika karakterističnih za karst. Nadmorska visina polja kreće od 817 do oko 855 m.n.m. Prostor pripada slivu rijeke Trebišnjice, u okviru koga zauzima sjeverni dio područja.



Slika 1. Geografski položaj Cerničkog polja, Ključke rijeke i Gatačkog polja

Prostor pripada režimu izmjenjene maritimne klime, na prelazu prema kontinentalnoj. Prosječne godišnje padavine su ujednačene i iznose od 1500 do 2000 mm vodenog taloga. Prosječna temperatura iznosi 9,2 °C. Najznačajni površinski tok predstavlja Ključka rijeka, čija dužina od izvora Vilina pećina do momenta poniranja iznosi nešto više od 300 m. Njen proticaj varira od 10 l/s u periodu minimuma, do 60 m^3/s u periodu maksimuma, što daje neravnomjeran odnos Qmin Qmax = 1:6000. Od speoloških objekata, ističe se Vilina pećina, koja ujedno i predstalja izvor Ključke rijeke (Slika 2). Prethodna istraživanja pokazala su da se: „Područje istraživanja nalazi u graničnom dijelu Spoljašnjih i Unutrašnjih Dinarida. Odlikuje se složenom geološkom i tektonskom građom“[2].



Slika 2. Vilina pećina

Sedimenti mezozojika predstavljeni su krečnjacima i dolomitima (jura i kreda), dok kenozojik izgrađuju sedimenti fliša, konglomerata i breča.

Cerničko polje izgrađuje fliš paleocena i eocena, koji ima važnu ulogu za funkcionisanje hidrogeološkog sistema, dok Gatačko polje izgrađuju slabovodopropusni sedimenti neogena. Sa hidrogeološkog aspekta, a na osnovu dosadašnjih istraživanja, mogu se izdvojiti svi već poznati tipovi izdani, a to su: karstni, složeni, pukotinski, intergranularni (zbijeni) tip izdani, kao i tereni siromašni izdanima. Režim karstnog tipa izdani je dinamičan, što se naročito odnosi na izdašnost. Hranjenje izdani vrši se po obodu Cerničkog polja i u najvećoj mjeri zavisi od režima padavina. Značajne količine voda, koje se pojavljuju na izvoru, vode porijeklo od površinskih voda (rijeka Mušnica i Gračanica) koje se infiltriraju po obodu Gatačkog polja, usled kontakta slabopropusnih neogenih sedimenata sa karstifikovanim krečnjacima u kojima se formira karstna izdan. Takav podzemni tok, nastavlja da se podzemno probija kroz masiv planine Babe sve dok ne dođe u kontakt sa flišnom barijerom, nakon čega se javlja u Vilinoj pećini, na obodu Cerničkog polja pod nazivom Ključka rijeka. Tako formiran tok nastavlja da teče preko flišnih sedimenata, sve dok na donjoj strani polja ne dođe opet u kontakt sa karstifikovanim krečnjacima, u okviru kojih je formiran ponor Ključke rijeke, gdje površinska voda ponire i nastavlja svoj tok kroz podzemlje. Opšta karakteristika ovakog tipa izvora je neposredna zavisnost između padavina i njegove izdašnosti. Tako da u kišnim periodima godine, kada ponor ne može da primi svu količinu vode koja teče koritom Ključke rijeke, dolazi do plavljenja Cerničkog polja.

Primjenjena metodologija

Istraživanja na ovom području realizovana su kroz teoretski pristup i detaljna terenska istraživanja. Teoretski pristup se odnosio na sintezu, klasifikaciju i analizu raspoložive fondovske dokumentacije dok su se terenska istraživanja prvenstveno odnosila na registrovanje svih hidrogeoloških objekata i pojava na istraživanom terenu. Takvo rekognosciranje terena obuhvatilo je površinu od 15.2 km^2, dok je kartiranje radi dobijanja cjelokupne hidrogeološke slike izvedeno još i na lokacijama na kojima je vršeno uzorkovanje podzemnih voda u toku izvođenja opita obilježavanja. Opit obilježavanja, kao jedna od značajnih metoda hidrogoeloških istraživanja u karstu izvedena je u aprilu 2018. godine na ponoru Ključke rijeke (slika 3.) sa ciljem definisanja brzine cirkulacije podemnih voda i utvrđivanja njihove veze sa estavelom Obod u Fatničkom polju (fiktivna razdaljina 14 km) i Vrelom Oko u Bileći (fiktivna razdaljina 26 km). Prije opita bilo je potrebno obići teren na unaprijed predviđenim lokacijama, odnosno potencijalnim mjestima budućeg pojavljivanja trasera, te uzeti nulti uzorak i izmjeriti izdašnost na osmatračkim punktovima.

Slika 3. Ubacivanje obilježivača u ponor Ključke rijeke (prema [3])

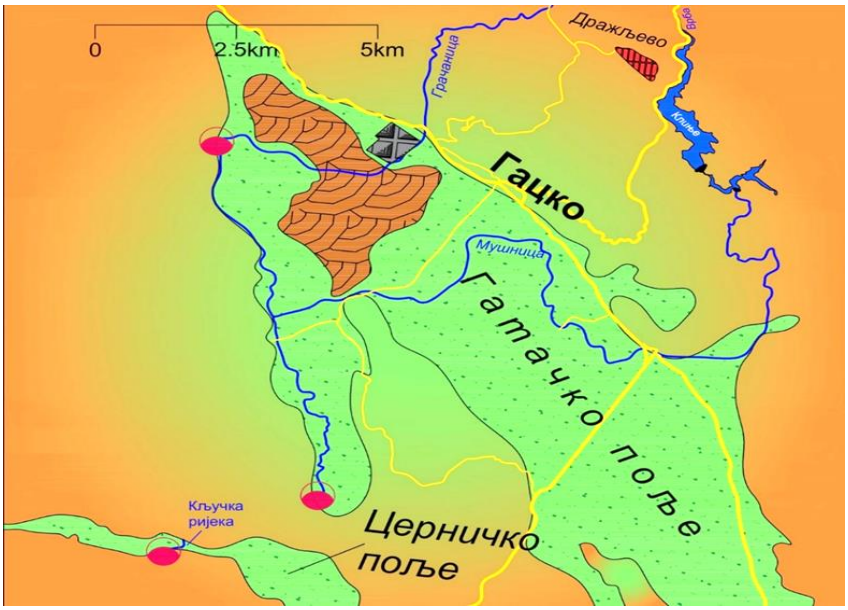
Kao obilježivač korišten je Na-fluorescein, a na osnovu prikupljenih podataka utvrđeno je da je za kvalitetan opit obilježavanja neophodno ubaci u količini od 12 kg. [3].

Rezultati i diskusija

Na osnovu rekonosciranja terena prikupljeni su podaci o morfologiji područja, te geološkim i hidrogeološkim karakteristikama terena. Zahvaljujući ovoj metodi definisan je tačan koordinatni položaj svih tačaka kartiranja, a takođe su identifikovani i registrovani svi hidrogeološki objekti i pojave kao što su: izvori, stalni i povremeni tokovi, pećine, jame, ponori, istražne bušotine i pijezometri, te stepen karstifikacije i ispucalosti stijena.

Opitom obilježavanja utvrđena je podzemna veza sa estavelom Obod u Fatničkom polju i sa Vrelom Oko u Bileći. Na obje lokacije obilježivač se pojavio mjesec dana nakon njegovog upuštanja u ponor Ključke rijeke (16. maj 2018.), tako je na estaveli Obod u Fatničkom polju poslednje pojavljivanje obilježivača registrovano 18. maja-3 dana isticanja, dok je na vrelu Oko registrovano 22. maja-6 dana isticanja. Fiktivna brzina kretanja podzemnih voda prema estaveli Obod iznosi 0.5 cm/s, a prema vrelu Oko 1 cm/s. Dobijene fiktivne brzine ukazuju na dobru razvijenost i povezanost karstnih kanala.

S obzirom da na ovom prostoru ne postoji jasan katastar potencijalnih zagađivača, posebna pažnja kroz ovaj rad usmjerena je na detaljnu analizu dostupne dokumentacije vezane za ovo područje sa ciljem definisanja hazarda tj. potencijalnih izvora zagađivanja nastalih kao posledica ljudske aktivnosti. Analizom se dolazi do zaključka da po ovaj vodni resurs najopasniji potencijalni zagađivač predstavlja postojeća deponija pepela i šljake kao i materije koje RiTE Gacko ispušta u atmosferu. Za poziciju deponije izabrana je lokacija Dražljevo, koja se nalazi sjeverno iznad Gacka na udaljenosti od 12,5 km od izvora Ključke rijeke u Cerničkom polju (slika 4.). Deponija Dražljevo bila je aktivna od 1983. do 1992. godine i na njoj je u tom periodu deponovo 2 560 000 t elektrofilterskog pepela. Kota do koje je deponija zapunjena je 1154 m.n.m. U međuvremenu je utvrđeno da su dno i kosine deponije postale vodopropusne, zbog oštećenja hidroizolacione folije koja ih je oblagala [4]. Iako su u međuvremenu preduzete mjere za sanaciju deponije [5], nema podataka o njihovoj efikasnosti.



Slika 4. Položaj odlagališta „Dražljevo“ uzvodno od Gatačkog polja (Rijeka Mušnica i Gračanica) i Cerničkog Polja (Ključka rijeka)

Dakle, iako ova deponija više ne služi za odlaganje šljake i pepela ona bi i dalje trebala da bude pod stalnim nadzorom. U slučaju bilo kakve havarije na ovoj deponiji zagađena voda bi tekla prema akumulaciji Vrba (gdje dolazi do prvog razrjeđenja) zatim u akumulaciju Klinje, pa bi tek onda odlazila kroz tunel Lazarići u sistem za hlađenje termoelektrane, ali i u Mušnicu. Da pređe put kroz podzemne kanale do izvora Ključke rijeke (Viline pećine) u Cerničkom polju ovoj vodi treba svega par dana u periodu zasićenog podzemlja, odnosno velikog razrjeđenja, ili do 15-20 dana u sušnom periodu kada je podzemlje praznije, a razrjeđenje minimalno. Zbog toga voda u akumulaciji Vrba treba da bude sistematski kontrolisana.

Pepeo nastao sagorijevanjem uglja iz Gatačkog basena predstavlja hazardni materijal sa dominantnim sadržajem CaO. Poniranjem atmosferskih voda u tijelo deponije „Dražljevo“ stvara se filtrat zagađen supstancama iz pepela. Hemijskom analizom pepela od 06.10.2002. godine utvrđeno je da njegova pH vrijednost dostiže 12,29 (slika 5.), a sadržaj rastvorenih materija 1,44 g/l, [6]. Od 1997. godine pepeo se odlaže na deponiji koja je formirana unutar površinskog kopa „Gračanica“ i sastoji se iz više kaseta čiji se nasipi formiraju od jalovine (laporca) iz kopa. Kasete se oblažu vodonepropusnom folijom tako da se može reći da je urađena zaštita podzemnih i površinskih voda od uticaja sadržaja na deponiji. Količina pepela je cca 75 t/h, a vode 150-200 m^3/h. U toku miješanja pepela i vode, koje je nepotpuno, pepeo „uzima“ 70-80 m^3/h vode, a višak vode od 80-120 m^3/h čiji je pH 12,29 preliva se u vodosabirnik rudnika odakle se prepumpava u rijeku Gračanicu koja se ulijeva u Mušnicu. U ponorskoj zoni Srđevića i Šabanovog ponora, na obodu Gatačkog polja, Mušnica ponire i javlja se u Vilinoj pećini (kao Ključka rijeka) i dalje prema vrelu Trebišnjice u Bileći, [7].

Slika 5. Rezultat mjerenja pH vrijednosti filtrata deponije u Dražljevu talog izvučen iz filtratra (prema[6])

Pored problema sa odlagalištima šljake i pepela u Gacku nije riješen ni problem gradske deponije. Privremena gradska deponija smještena je u slivu izvorišta Srnj. U slučaju zagađenja u ovom dijelu sliva opasnost prijeti svim nizvodnim korisnicima preko Ključa do vodovoda opštine Bileće. Za ovo područje u obzir se mora uzeti i poljoprivredna aktivnost, koja prema Milanoviću [8] ima značajan uticaj na zagađenje vode putem rasturanja mineralnih i stajskih đubriva, kao i upotrebom različitih sredstava agrotehničke zaštite, koji filtracijom dospevaju u podzemne vode. Bitno je spomenuti da ni kanalizacioni sistem nije uspostavljen na čitavom urbanom prostoru Gacka. Komunalne otpadne vode mahom se disponiraju u individualne septičke jame ili se direktno upuštaju u korita povremenih vodotoka i jaruga. Nakon poniranja zagađene vode u ponorsku zonu, od Srđevića do Šabanovog ponora, gubi se svaka mogućnost dalje kontrole zagađivača. Svakako da treba imati u vidu da zagađujuće suspstance u podzemnim vodama pokazuju trend smanjenja (razblaženja) koncentracije tokom vremena i pređenog puta, prvenstveno pod dejstvom procesa autopurifikacije, kao i interakcije sa geološkom sredinom. Procesi organske autopurifikacije u podzemnim karstnim tokovima odvijaju se relativno brzo i pored toga što je proces fotosinteze isključen. U ovome slučaju podzemne vode imaju veliku brzinu cirkulacije kroz podzemlje, što po automatizmu ograničava mogućnost veće efikasnosti samog procesa samoprečišćavanja.

Zaključak

Još od sredine dvadesetog vijeka, pa do danas, u zoni Cerničkog polja primjenjivane su različite metode hidrogeoloških istraživanja, tako da se javila potreba za njihovom analizom, sintezom i dopunom. Dominatnu ulogu u cirkulaciji podzemnih voda ove zone imaju krečnjaci u kojima se skladište velike količine izdanskih voda. Posebna osobina voda formiranih u ovakvom tipu izdani prvenstveno je njen prirodni kvalitet, budući da je voda akumulirana u karstnim kanalima kvalitetnija od voda koje se nalaze u svim ostalim tipovima izdani. Sa druge strane, ovakve vode su i najranjivije u pogledu mogućnosti lakog zagađenja, pogotovo kada je riječ o otvorenim karstnim sistemima. Stoga je potrebno posebnu pažnju posvetiti aspektu zaštite voda, što do sada i nije bio slučaj. Samo definisanje zona sanitarne zaštite u karstu vrši se na osnovu metoda fiksnog radijusa i vremena putovanja vode do vodozahvatnog objekta, što može dovesti do grešaka kod definisanja zona prvenstveno što se u ubzir ne uzima zaštitna funkcija nadizdanske zone [9]. Rezultati dobijeni opitom obilježavanja, ukazuju na velike brzine cirkulacije podzemnih voda prema nizvodnim zonama dreniranja kao i na dobru razvijenost i povezanost karstnih kanala, što u mnogome ograničava proces autopurifikacije. U narednom periodu pažnju treba usmjeriti ka aktivnostima koji će dati vidne rezultate u polju žatitite vodnih resursa ovoga područja. Prvenstevno se misli na izradu kvalitetne hidrogeološke karte, te definisanje ranjivosti izdani za koju je razvijen veliki broj metoda. Pojedini autori [10] za te potrebe, u ovakvim terenima, preporučuju neke od sledećih metoda: EPIK, COP, COP+K, PI, SINTACS, DRASTIC, TDM i dr. Kombinacijom dobijenih karata ranjivosti sa kartama hazarda, dobio bi se jasan uvid u postojanje rizika od zagađenja podzemnih voda.

Literatura

[1] Ford D. C., Williams P. (2007). *Karst Hydrogeology and Geomorphology*, Monography, ISBN: 978-0-470-84996-5, p 576.
[2] Mirković M., Kalvezić M., Pajović M., Rašković S., Čepić M., Vujisić P. (1980). *Tumač za list Gacko K 34-26*. Beograd: Savezni geološki zavod
[3] Sorajić S., Milanović S. (2018). *Elaborat o hidogeološkim karakteristikama funkcionisanja Cerničkog polja u periodu malih i velikih voda*. Bileća: Geo Eco Group d.o.o
[4] Urbanistički zavod Republike Srpske (2001). Banja Luka: *Nacrt urbanističkog plana Gacka*
[5] Zavod za vodoprivredu Sarajevo (1991). Sarajevo: *Deponija pepela Gračanica*
[6] Banjak D. (2016). *Hidrogeohemijske karakteristike i kvalitet voda sliva Trebišnjice, Republika Srpska, Bosna i Hercegocina*, doktorska disertacija u rukopisu. Beograd: Rudarsko – geološki fakutet
[7] Milanović P., (2021). *Karst Istočne Hercegovine i Dubrovačkog priobalja*. Banja Luka: Bina
[8] Milanović S., Stevanović Z., Vasić Lj., Saljnikov E., Povrenović D. (2012). *Land Use and Groundwater Quality in the Test Areas, CCWaters – Climate Changes and Impacts on Water Supply*, Monograhpy, Zoran Stevanović, Vesna Ristić- Vakanjac and Saša Milanović (eds), s: 259-286.
[9] Petrović R., Jemcov I., Polomčić D. (2014). Ocena zaštitne funkcije povlatnih slojeva izvorišta Jasik (Opština Batočina) primenom GLA metode, *Vodoprivreda*, 46, 101-109.
[10] Milić U., Živanović V., Jemcov I. (2018). Primena karata ranjivosti u definisanju zona sanitarne zaštite u karstu na primeru Zlotskog izvorišta, *Vodoprivreda*, 50, 101-110.

KONTROLA KVALITETA GASNOG PROPORCIONALNOG BROJAČA – RADIOAKTIVNOST U VODAMA

Marija Janković, Nataša Sarap, Vojislav Stanić, Jelena Krneta Nikolić, Milica Rajačić, Ivana Vukanac, Marija Šljivić-Ivanović

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča, Institut od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Mike Petrovića Alasa 12-14, 11001 Beograd, marijam@vin.bg.ac.rs

Izvod

Gasni proporcionalni brojač koristi se za određivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u različitim matriksima kao i za određivanje aktivnosti antropogenog radionuklida ^{90}Sr koji je čist beta emiter. Ovaj rad predstavlja pregled kontrole kvaliteta gasnog proporcionalnog brojača Thermo-Eberline FHT 770T i određivanja efikasnosti, koja se sprovodi sa sertifikovanim standardima ^{241}Am i ^{90}Sr. Brojač ima mogućnost simultanog merenja na 6 detektora i određivanja aktivnosti reda mBq. U radu su prikazani i rezultati sprovedene eksterne kontrole kvaliteta učešćem u interkomparativnom merenju ^{90}Sr, ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u uzorcima vode, organizovanom od strane Međunarodne Agencije za Atomsku Energiju tokom 2022. godine.

Ključne reči: gasni proporcionalni brojač, ukupna alfa ukupna beta aktivnost, ^{90}Sr.

Uvod

Za određivanje aktivnosti prirodnih i antropogenih radionuklida u uzorcima iz životne sredine koriste se različite tehnike. Proporcionalni brojači mogu se koristiti za određivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti kao i za određivanje aktivnosti ^{90}Sr - čistog beta emitera. Kako proprocionalni brojač sadrži više detektora na kojima je moguće simultano merenje, sistem sa više brojača (*multi counter system*) pogodan je u slučaju akcidenta i brzog dobijanja informacija o eventualnoj kontaminaciji. Prilikom određivanja ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u različitim matriksima na gasnom proporcionalnom brojaču koriste se različite metode za vode [1-3], za uzorke sedimenta, zemljišta, prehrambenih proizvoda [4], dok se za analizu ^{90}Sr koristi validovana radiohemijska metoda [5]. Određivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u uzorcima predstavlja skrining metodu. Ukupna alfa aktivnost potiče od alfa emitera iz uranijumove i torijumove serije (^{230}Th, ^{226}Ra, ^{210}Po), dok ukupna beta aktivnost pored radionuklida iz niza uranijuma, torijuma i aktinijuma najčešće potiče od prirodnog radioizotopa ^{40}K i eventualno antropogenih radioizotopa ^{90}Sr i ^{137}Cs koji su prisutni u životnoj sreidini kao posledica nuklearnih proba i akcidenta u Černobilju [5,6]. U cilju određivanja aktivnosti na gasnom proporcionalnom brojaču neophodno je optimizovati uslove merenja, a jedan od glavnih zadataka je određivanje efikasnosti. Na osnovu unapred utvrđenog plana kontrole kvaliteta, sprovodi se interna provera stabilnosti detektora dok je eksterna kontrola obezbeđena učestvovanjem u interkomparacijskim merenjima.

Ovaj rad prikazuje kontrolu kvaliteta na gasnom proprocionalnom brojaču Thermo-Eberline FHT 770T u cilju određivanja ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti i aktivnosti ^{90}Sr u različitim matriksima, dok su takođe prikazani i rezultati dobijeni u okviru interkomparacije za uzorke voda.

Eksperimentalni deo

Gasni proporcionalni brojač Thermo-Eberline FHT 770T sastoji se od 6 detektora. Sistem sadrži 3 horizontalna klizača svaki sa po dve merne pozicije prečnika 60 mm i maksimalne dubine od 8 mm. Omogućeno je simultano merenje na svih 6 detektora ili mogućnost prekida na jednom klizaču dok na druga 2 klizača merenje može biti nastavljeno. Moguće je i podešavanje merenja samo u jednom modu - alfa ili beta ili simultano merenje alfa/beta. Detektori imaju olovnu zaštitu u cilju redukcije pozadinskog zračenja. Za ispiranje radne zapremine detektora koristi se gasna smeša Ar/CH_4 u odnosu 90%/10%. Efikasnost svih detektora određuje se sertifikovanim standardima ^{241}Am and ^{90}Sr (9031−OL−334/11 i 9031−OL−335/11, Czech Metrology Institute), koji imaju sledljivost do BIPM. Kontrola kvaliteta gasnog proporcionalnog brojača Thermo-Eberline FHT 770T radi se sa navedenim standardima.
Prilikom određivanja ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti u uzorcima voda koristi se metoda [1] koja podrazumeva uparavanje određene zapremine vode i mineralizaciju na 450 ^{o}C. Nakon mineralizacije, određena količina uzorka se kvantitativno prenosi u Al planšetu. U slučaju uzoraka iz interkomparacije gde može da se očekuje veća aktivnost uzorci se mogu uparavati direktno u Al planšeti pod IC lampom. Priprema uzoraka za određivanje ^{90}Sr podrazumeva radiohemijsku pripremu korišćenjem validovane metode [5] i merenje beta zračenja nakon uspostavljanja radioaktivne ravnoteže između ^{90}Sr i ^{90}Y.

Rezultati i diskusija

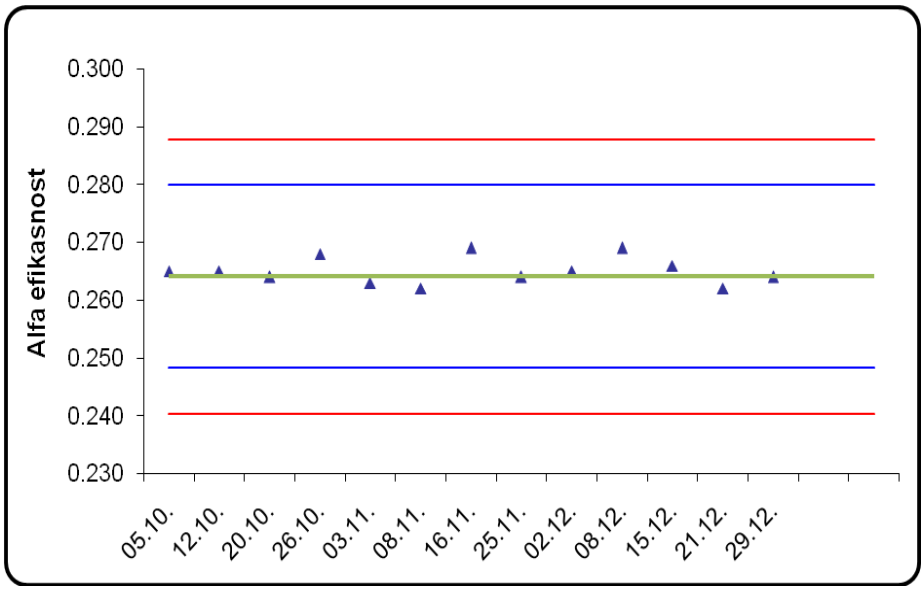
U skladu sa planom kontrole kvaliteta na gasnom proporcionalnom brojaču ona se sprovodi jednom nedeljno korišćenjem sertifikovanih standarda ^{241}Am i ^{90}Sr. Pre merenja standarda meri se fon (korišćenjem praznih planšeta) na svakom od detektora u trajanju od 3600 s. Standardi se mere 600 s. Na slikama 1 i 2 prikazane su kontrolne karte efikasnosti za detekciju alfa i beta zračenja na jednom od detektora za jedan kvartal. Efikasnost brojača određuje se na osnovu sledeće jednačine:

$$\varepsilon = \frac{N - B}{A} \qquad (1)$$

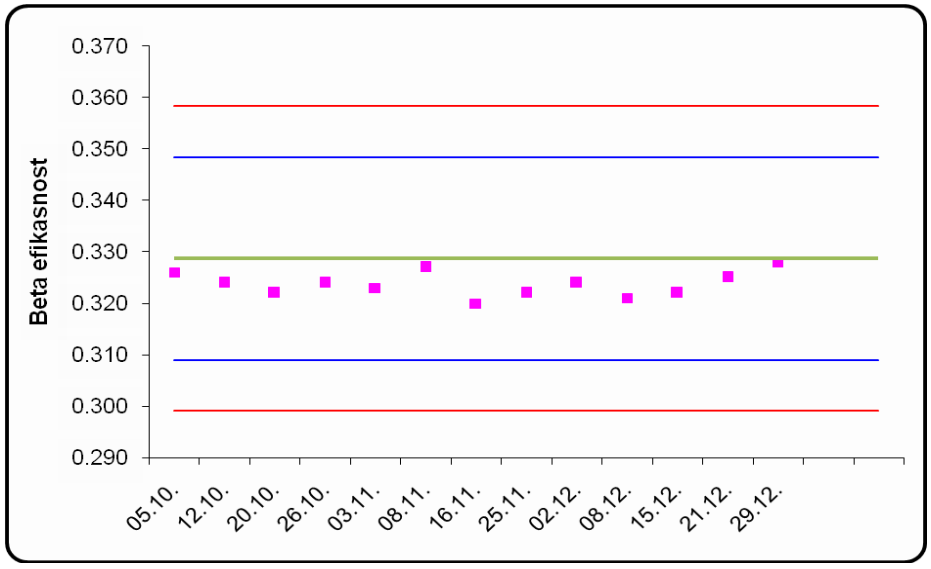
gde je *N* odbroj za mereni standard (1/s); *B* je odbroj osnovnog zračenja - fona (1/s); *A* je aktivnost alfa ili beta standarda (Bq) u trenutku merenja.
Merna nesigurnost određivanja efikasnosti data je sledećom jednačinom:

$$\frac{\Delta\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{(\Delta N)^2 + (\Delta B)^2}{(N - B)^2} + \frac{(\Delta A)}{A} \qquad (2)$$

Kao referentna vrednost obeležena je centralna linija koja predstavlja srednju vrednost ispitivane veličine ($\bar{X}$), odnosno efikasnost dobijenu pri kalibraciji instrumenta. Gornja granica nalazi se na rastojanju $\bar{X}$ +3σ od centralne linije, gde je σ standardna devijacija. Donja granica nalazi se na rastojanju $\bar{X}$ -3σ od centralne linije. Gornja i donja kontrolna granica definišu interval u kome se očekuje najveći broj merenih vrednosti (99.73 %) [7]. Druga gornja i donja granica nalaze se na rastojanju ±2σ od centralne linije gde je verovatnoća nalaženja vrednosti 95,5 % [7]. Na slikama su prikazane dobijene srednje vrednosti za alfa efikasnost i beta efikasnost: 0.2641 i 0.3287, redom. Vrednosti efikasnosti dobijene za poslednji kvartal 2022. godine nalaze se unutar intervala ±2σ, odnosno najveći broj merenja nalazi se oko centralnih linija.



Slika 1. Kontrolna karta za alfa efikasnost za poslednji kvartal 2022. godine



Slika 2. Kontrolna karta za beta efikasnost za poslednji kvartal 2022. godine

Optimizacija uslova merenja na gasnom proporcionalnom brojaču i određivanje efikasnosti je preduslov za pouzdano određivanje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti i za određivanje aktivnosti ^{90}Sr u različitim matriksima. Tipične vrednosti ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti i ^{90}Sr u vodama su sledeće: u pijaćim flaširanim mineralnim vodama ukupna alfa aktivnost je u opsegu 0,099-0,460 Bq/l, ukupna beta aktivnost u opsegu 0,317-2,219 Bq/l, dok je aktivnost ^{90}Sr u opsegu 0,014-0,016 Bq/l [8]. U flaširanim negaziranim vodama ukupna alfa aktivnost je u opsegu 0,001-0,013 Bq/l, ukupna beta aktivnost između 0,044-0,173 Bq/l, u vodama sa česme iz različitih gradova u Srbiji ukupna alfa aktivnost je od 0,005 do 0,08 Bq/l, ukupna beta 0,056-0,223 Bq/l [9,10], dok je u izvorskoj vodi ukupna alfa <0,008 Bq/l, ukupna beta 0,041 Bq/l [9]. Aktivnost ^{90}Sr u pijaćim vodama na teritoriji Beograda kreće se u opsegu <0,0022-0,0091 Bq/l, dok je ukupna alfa aktivnost u opsegu <0,032-0,063 i ukupna beta aktivnost <0,057-0,184 Bg/l [11].

U Republici Srbiji Zakonska regulativa propisuje granične vrednosti za ukupnu alfa aktivnost u pijaćim vodama 0,1 Bq/l dok je za ukupnu beta aktivnost 1 Bq/l. Granična vrednost ^{90}Sr u pijaćoj vodi je 4,9 Bq/l [12]. Ukupna alfa aktivnost uključuje alfa emitere izuzev radona, dok ukupna beta aktivnost uključuje beta emitere izuzev ^{3}H i ^{14}C. Ukoliko se u uzorcima detektuju vrednosti koje su iznad propisanih, potrebno je uraditi analizu specifičnih aktivnosti radionuklida primenom gamaspektrometrijske metode ili određivanje aktivnosti tricijuma tečnom scintilacionom spektrometrijom.

U cilju eksterne kontrole kvaliteta, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Institut za nuklearne nauke "Vinča", redovno učestvuje u interkomparacijama koje organizuje Međunarodna Agencija za Atomsku Energiju (*International Atomic Energy Agency*). Tokom 2022. godine organizovana je PT shema IAEA-TERC-2022-01 gde je između ostalog zahtevana analiza ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti kao i ^{90}Sr u uzorcima voda. Krajnji rezultat evaluacije rezultata je prihvatljiv (*A*- accepted). Tabela 1 predstavlja deo rezultata dobijenih u okviru navedene interkomparacije.

Tabela 1. Rezultati u okviru interkomparacije IAEA-TERC-2022-01 za ukupnu alfa, ukupnu beta aktivnost i za ^{90}Sr u uzorcima voda koji su mereni na gasnom proporcionalnom brojaču

Uzorak	Referentna vrednost (Bq/l)	Prijavljena vrednost (Bq/l)	Ocena
Ukupna alfa aktivnost uzorak 1	23,98±7,78	26,4±0,8	A
Ukupna beta aktivnost uzorak 1	124,75±29,46	87,2±1,7	A
Ukupna alfa aktivnost uzorak 2	12,72±3,73	10,7±0,5	A
Ukupna beta aktivnost uzorak 2	28,94±6,35	21,4±0,7	A
Ukupna alfa aktivnost uzorak 3	8,93±3,04	9,7±0,5	A
Ukupna beta aktivnost uzorak 3	27,63±6,78	20,2±0,6	A
^{90}Sr uzorak 1	26,4±1,6	25,4±1,0	A
^{90}Sr uzorak 2	7,42±0,45	7,40±0,42	A

Zaključak

U cilju korišćenja gasnog proporcionalnog brojača za merenje ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti kao i ^{90}Sr u različitim matriksima sprovodi se kontrola kvaliteta brojača jednom nedeljno. Efikasnosti za detekciju alfa i beta zračenja određuju se za sve detektore korišćenjem sertifikovanih standarda. Rezultati pokazuju dobru stabilnost brojača. Rezultati dobijeni u okviru interkomparacije određivanja ukupne alfa i ukupne beta aktivnosti i ^{90}Sr u uzorcima voda pokazuju odlična slaganja sa referentnim vrednostima.

Literatura

[1] 900.0 Prescribed Procedures for Measurement of Radioactivity in Drinking Water EPA-600/4-80-032, (1980).
[2] ISO (International Standardization Organization) 9696, Water Quality-Measurement of Gross Alpha Activity in Non-Saline Water-Thick Source Method, Geneva, (2007).
ISO (International Standardization Organization) 9697, Water Quality-Measurement of Gross Beta Activity in Non-Saline Water-Thick Source Method, Geneva, (2008).
[4] *Multi-Agency Radiological Laboratory Analytical Protocols Manual* (MARLAP), Volume II, Appendix F, Part II; United States, (2004).
[5] Sarap, N., Janković, M., Pantelić, K. (2014). Validation of Radiochemical Method for the Determination of ^{90}Sr in Environmental Samples. *Water, Air, &Soil Pollution*, *225*, 2003.
[6] Todorović, N., Nikolov, J., Stojković, I. (2018). Nuklearne analitičke tehnike tečne scintilacione spektroskopije. Novi Sad, Srbija: Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku, UNS, Biblioteka Matice srpske, Novi Sad.
[7] Terzić, M., Forkapić, S. (2018). Uvod u metrologiju i standardizaciju. Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za fiziku.
[8] Janković, M.M., Sarap, N.B., Todorović, D.J., Joksić, J.D. (2013). Natural and artificial (90Sr) radionuclides in some carbonated mineral waters used in Serbia. *Nuclear Technology and Radiation Protection*, *28(3)*, 284–292.
[9] Janković, M.M., Todorović, D.J., Todorović, N.A., Nikolov, J. (2012). Natural radionuclides in drinking waters in Serbia. *Applied Radiation and Isotopes*, *70(12)*, 2703-2710.
[10] Janković M.M., Sarap, N.B., Pantelić, G.K. Todorović, D.J. (2015). Comparison of two different methods for gross alpha and beta activity determination in water samples. *Open Chemistry*, *13*, 668–674.
[11] Republika Srbija, Grad Beograd, Gradska uprava grada Beograda, Sekretarijat za zaštitu životne sredine. Elaborat: Radioaktivnost životne sredine u Beogradu u 2021. godini. (2022). Institut za nuklearne nauke Vinča, Laboratorija za zaštitu od zračenja i zaštitu životne sredine, Beograd.
[12] Pravilnik o granicama sadržaja radionuklida u vodi za piće, životnim namirnicama, stočnoj hrani, lekovima, predmetima opšte upotrebe, građevinskom materijalu i drugoj robi koja se stavlja u promet. (2018). Službeni glasnik RS, 36/18.

PRIMENA BIOUGLJA KAO ADSORBENTA ZA UKLANJANJE INDUSTRIJSKIH BOJA IZ OTPADNE VODE

Aleksandra Adamović[1], Mirjana Petronijević[2], Sanja Panić[2], Dragan Cvetković[1]

[1]*Univerzitet u Nišu, Tehnološki fakultet, Bulevar oslobođenja 124, 16000 Leskovac, Srbija, aaleksandra17@hotmail.com*
[2]*Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija*

Izvod

Biougalj predstavlja veoma efikasan i ekološki prihvatljiv adsorbens, koji ima značajnu primenu u tretmanu voda koje sadrže industrijske boje. Zbog svojih specifičnih fizičko-hemijskih osobina poput velike specifične površine, visoke poroznosti, prisustva različitih funkcionalnih grupa, izuzetno je efikasan u uklanjanju industrijskih boja iz vode. Biougalj se može sintetisati iz različitih sirovina, čak i iz otpadne biomase, što ga čini ekonomski isplativim materijalom. Cilj ovog preglednog rada je prikaz novih naučnih saznanja vezanih za primenu biougljeva kao adsorbenasa u uklanjanju industrijskih boja iz otpadne vode. Izmedju ostalog, biće obrađena i klasifikacija boja, njihov uticaj na životnu sredinu i zdravlje ljudi, kao i uklanjanje boja iz vode procesom adsorpcije.

Ključne reči: biougalj, industrijske boje, industrijske otpadne vode, adsorpcija.

Uvod

Industrijske otpadne vode koje sadrže boje su ozbiljan ekološki problem zbog njihove visoke postojanosti u životnoj sredini. Razni sektori industrije poput tekstilne, farmaceutske, prehrambene industrije, proizvodnje plastike i kozmetike doprinose značajnom zagađenju voda bojama [1]. Sintetičke boje su posebno problematične jer se proizvode u velikim količinama, pa otpadne vode sadrže velike koncentracije ovih boja. Boje u otpadnim vodama predstavljaju ozbiljnu pretnju po zdravlje ljudi i očuvanje vodenog sveta [2]. Samim tim, potrebno je izvršiti dekolorizaciju i detoksikaciju otpadnih voda pre njihovog ispuštanja u prirodne vodotokove.
Do danas je razvijen veliki broj procesa koji se mogu primeniti za tretman otpadnih voda koje sadrže industrijske boje, među kojima je proces adsorpcije jedan od najefikasnijih [3]. Adsorpcija se pokazala kao superiornija u odnosu na ostale tehnike zbog niske cene procesa, visoke efikasnosti, jednostavnosti dizajna, kao i neosetljivosti adsorbenasa na toksične supstance [4].
Primena biouglja u uklanjanju boja iz otpadne vode je aktuelna tema istraživanja u poslednjih nekoliko godina. Biougljevi imaju visoku sposobnost adsorpcije boja i drugih zagađujućih materija iz otpadnih voda, što može značajno smanjiti zagađenje vode bojama i smanjiti rizik po zdravlje ljudi i životnu sredinu. Studije su pokazale da biougalj ima veliki potencijal u uklanjanju boja iz otpadnih voda, posebno iz tekstilne industrije [5, 6]. Biougalj dobijen iz šećerne trske se pokazao kao efikasan adsorbens za uklanjanje industrijskih boja iz otpadne vode, i pokazao je bolje rezultate u poredjenju sa rezultatima adsorpcije na aktivnom uglju [5]. Takođe, biougalj dobijen iz gljive *Ganoderma lucidum* pokazao se kao efikasan adsorbent u uklanjanju boja iz otpadne vode tekstilne industrije [6].

S obzirom na značaj adekvatnog tretiranja industrijskih otpadnih voda koje sadrže boje, u ovom radu će biti reči o karakteristikama industrijskih boja i njihovom uticaju na zdravlje i životnu sredinu, kao i o njihovom tretmanu primenom biouglja kao adsorbensa.

Industrijske boje - klasifikacija i karakteristike

Industrijske boje su ključni proizvodi u bojenju tekstila, plastike, papira i drugih proizvoda. Kako se količina i raznovrsnost boja povećavala kroz istoriju, od suštinskog značaja je bilo da se klasifikuju. Postoji nekoliko različitih klasifikacija, na osnovu njihove strukture, izvora, rastvorljivosti i metoda primene. U osnovi, najčešća klasifikacija je zasnovana na njihovoj hemijskoj strukturi i primeni [7]. Boje se kategorizuju kao prirodne ili sintetičke u zavisnosti od njihovog izvora i njihove sposobnosti da boje druge supstance. Postoje tri kategorije boja koje se koriste u industriji: katjonske boje (sve osnovne boje), anjonske boje (direktne, kisele i reaktivne boje) i nejonske boje (disperzne boje).

Osnovne boje su katjonske rastvorljive soli. One se nanose na podlogu sa anjonskim karakterom gde dolazi do elektrostatičke privlačnosti. Osnovne boje su moćna sredstva za bojenje. Uglavnom su rastvorljive u vodi i uključuju različite hemijske strukture zasnovane na supstituisanim aromatičnim grupama [8]. Glavne hemijske klase katjonskih boja su: triarilmetan, akridin, diazahemicijanin, cijanin, hemicijanin, oksazin i tiazin [8, 9].

Anjonske boje se nazivaju i kisele boje i koriste se za bojenje vlakana kao što su vuna, poliamid, svila i dr. One sadrže amino grupu ($-NH_2$) koja se fiksira na NH_4^+ katjone vlakana u kiseloj sredini. Anjonske boje se sastoje od hromoforne grupe i jedne ili više sulfonskih grupa, koje su anjonske u karakteru [10]. Većina ovih boja su azo boje, antrahinon ili triarilmetani [11].

Nejonske disperzne boje predstavljaju boje nerastvorne u vodi; njihova struktura je nejonska sa vezanim polarnim funkcionalnim grupama, kao što su $-NO_2$ i -CN. Primenjuju se na hidrofobnim vlaknima iz vodene disperzije [12]. Disperzne azo boje su najveća kategorija među dispergujućim bojama, koja čini više od 50% ukupnih disperznih boja.

Najčešće hromofore boja su azo (-N=N-), nitro ($-NO_2$), nitrozo (-N=O), tiokarbonil (-C=S), i alkeni (-C=C-). Uobičajene auksohromne grupe su: karboksil (-COOH), amino ($-NH_2$), sulfonska kiselina ($-SO_3H$) i hidroksil grupa (-OH). U molekulima boje postoje dve važne komponente: hromofora, koja je odgovorna za proizvodnju boje i auksohroma, jonizujuće grupe koje povećavaju afinitet boje prema vlaknima.

Najrasprostranjenije boje su metil narandžasta (MO) i metilensko plavo (MB). MO je azo jedinjenje (-N=N-) sa dietilamin grupom vezanom za jedan od aromatičnih prstenova. Kada se rastvori u vodi, MO se jonizuje i stvara negativno naelektrisanu hromoforu, što ga čini anjonskom ili kiselinskom bojom. MB je tiazinska boja sa hromoforom vezanom za pozitivno naelektrisanu sulfonsku grupu, zbog čega se često naziva katjonskom bojom [13, 14].

Uticaj industrijskih boja iz otpadnih voda na životnu sredinu i zdravlje ljudi

Industrijske otpadne vode koje sadrže boje predstavljaju značajan uzrok zagađenja prirodnih voda i ozbiljnu pretnju za životnu sredinu i ljudsko zdravlje. Industrijske boje prisutne u vodotokovima, čak i u niskim koncentracijama mogu smanjiti rastvorljivost kiseonika i prozirnost vode [15].

Takođe, industrijske boje sadrže toksične funkcionalne grupe kao što su amini, aromatične grupe i metale kao što su kadmijum, bakar, olovo, hrom, kobalt, cink, itd. [16, 17]. Samim tim, one imaju štetne efekte na ljudsko zdravlje, uključujući negativan uticaj na kožu, mozak, DNK, bubrege, jetru, nervni i reproduktivni sistem [18]. Industrijske boje predstavljaju ozbiljnu opasnost za žive organizme u vodi, izazivajući oštećenje jetre, škrga, creva i reproduktivnih organa [19].
Kada se netretirani efluenti koriste za navodnjavanje, to takođe može imati ozbiljne posledice po životnu sredinu. Na primer, kancerogene boje mogu se apsorbovati u zemljištu i ugroziti plodnost zemljišta, smanjiti klijavost semena i smanjiti sadržaj proteina i hlorofila u biljkama. To može dovesti do smanjenja prinosa useva i drastično uticati na ekonomiju poljoprivrede [20].
MO je jedna od boja koja se često koristi u raznim industrijama i ostaje u životnoj sredini duže vreme zbog svoje visoke stabilnosti i niske biorazgradljivosti. MO, kao i mnoge druge boje iz ove klase, je kancerogena i toksična boja. Njeno dejstvo se zasniva na nasumičnoj adsorpciji u organizmu, gde se metaboliše u aromatični amin kroz crevne mikroorganizme. Smanjenje enzima prisutnih u jetri može katalizovati reduktivno razbijanje azo veze na aromatične amine što može izazvati rak creva [21, 22].
MB je takođe kancerogena supstanca i nije biorazgradiva zbog karakteristične stabilnosti aromatičnog prstena u molekularnoj strukturi, što predstavlja značajnu pretnju iz toksikoloških razloga. Prisustvo MB u vodenim tokovima, čak i pri veoma niskoj koncentraciji, smanjuje propustljivost sunčeve svetlosti, smanjuje rastvorljivost kiseonika i utiče na fotosintetičku aktivnost vodenog sveta [23].

Uklanjanje industrijskih boja iz otpadne vode primenom biougljeva kao adsorbenasa

Uklanjanje industrijskih boja iz otpadne vode predstavlja veliki izazov za zaštitu životne sredine i ljudsko zdravlje. Adsorpcija se često koristi kao efikasna metoda za uklanjanje boja iz vode zbog svoje jednostavnosti, efikasnosti i niske cene. Biougalj se sve više koristi kao adsorbens za uklanjanje boja iz otpadnih voda, zbog svoje visoke adsorpcione sposobnosti, visoke specifične površine i poroznosti.
Mehanizam adsorpcije boja primenom biougljeva može se objasniti preko fizičkih i hemijskih interakcija. Fizička adsorpcija se odvija kada se boje adsorbuju na površini biougljeva putem Van der Waalsovih sila, elektrostatičkih interakcija i vodoničnih veza. Hemijska adsorpcija se odvija kada dolazi do interakcije između boja i funkcionalnih grupa biougljeva, što dovodi do formiranja kovalentnih veza. Faktori kao što su pH, temperatura, koncentracija boje i veličina čestica biouglja utiču na mehanizam adsorpcije [24, 25].
Mnogi istraživači su istraživali primenu biougljeva u uklanjanju boja iz otpadnih voda (Tabela 1). Studije su pokazale da se biougljevi mogu uspešno koristiti za uklanjanje različitih vrsta boja iz otpadnih voda, uključujući anjonske, katjonske i reaktivne boje. Osim toga, različiti materijali za proizvodnju biougljeva, kao što su drvna biomasa, otpad agronomske industrije, otpad od prerade hrane, industrijski mulj i dr., pokazali su različitu efikasnost u uklanjanju boja iz vode [26-29]. *Del Pozo i sar*. su primenom biouglja proizvedenog od ljuspica zrna kafe postigli efikasnost uklanjanja boje MB od 98% [28]. Takođe, *Meng i sar*. su postigli visok stepen uklanjanja različitih boja (rodamin B, metil narandžaste, metilensko plavo, malahit zelene) od 90% primenom biouglja proizvedenog od kore mandarine [26].

Tabela 1. Adsorbensi na bazi biouglja primenjeni za uklanjanje industrijskih boja iz otpadnih voda

Adsorbensi	Boje	Efikasnost uklanjanja (%) ili adsorpcioni kapacitet (mg/g)	Ref.
Biougalj dobijen iz kore mandarine na 900°C	rodamin B, metil narandžasta, metilensko plavo, malahit zelena	90% (10 min)	[26]
Kompozit $CaWO_4$/biougalj	rodamin, metil narandžasta	71% (30 min) 73% (30 min)	[31]
Magnetni biougalj dobijen iz otpada hrane	metilensko plavo, metil narandžasta	70% (180 min) 22% (180 min)	[27]
Biougalj dobijen iz ljuspica zrna kafe	metil narandžasta metilensko plavo	40% 98%	[28]
Magnetni biougalj dobijen iz kanalizacionog mulja	metilen plava	186.00 mg/g	[29]
Kompozit ZnO/biougalj	metilensko plavo	197.4 mg/g	[30]
Kompozit Fe-Mn/biougalj	acid red 88 (eng.)	30% (60 min)	[32]
Biougalj dobijen iz šišarke	crna-3	346.9 mg/g	[33]

Efikasnost uklanjanja određene boje varira u zavisnosti od uslova u konkretnoj primeni i tipa boje, što zahteva dalja istraživanja u ovom području.

Zaključak

Adsorpcija industrijskih boja iz vode primenom biouglja kao adsorbensa predstavlja efikasan, ekološki prihvatljiv i ekonomičan način za uklanjanje boja iz vode. Mnoge studije su pokazale da biougalj ima visoku efikasnost u uklanjanju različitih vrsta boja iz otpadnih voda. Osim toga, biougalj je jeftin i lako dostupan, jer se može proizvesti od različitih vrsta otpadnog biomaterijala.

Biougalj je izuzetno koristan za uklanjanje boja, a njegova primena se može dalje razvijati i optimizovati korišćenjem naprednijih tehnologija. Međutim, potrebno je nastaviti s istraživanjima kako bi se utvrdile optimalne metode primene biouglja za različite vrste boja i industrijskih otpadnih voda. Osim toga, potrebno je razmotriti i druge aspekte primene biouglja, kao što su ekološki aspekti, efekti na zdravlje ljudi, kao i ekonomski aspekti primene biouglja u industriji.

Literatura

[1] Liu, X., Yan, L., Yin, W., Zhou, L., Tian, G., Shi, J., Yang, Z., Xiao, D., Gu, Z., Zhao, Y. (2014). A magnetic graphene hybrid functionalized with beta-cyclodextrins for fast and efficient removal of organic dyes. *Journal of Material Chemistry A 2*, 12296 –12303.

[2] Calimli, M.H., Nas, M.S., Burhan, H., Mustafov, S.D., Demirbas, Ö., Sen, F. (2020). Preparation, characterization and adsorption kinetics of methylene blue dye in reduced-graphene oxide supported nanoadsorbents. *Journal of Molecular Liquids*, *309*, 113171.

[3] Crini, G. (2006). Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, *97*, 1061-1085.

[4] Kismir, Y., Aroguz, A.Z. (2011). Adsorption characteristics of the hazardous dye brilliant green on saklikent mud. *Chemical Engineering Journal*, *172*, 199-206.
[5] Yan, G., Gao, Y., Liu, X., Sun, J., Xue, Y. (2021). Sugarcane bagasse-derived biochar as an effective adsorbent for reactive dyes removal from textile wastewater. *Chemosphere*, *268*, 129323.
[6] Muthukumar, M., Aravinthan, A., Sivakumar, P. (2018). Ganoderma lucidum derived biochar for textile wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*, *185*, 200-209.
[7] Bhardwaj, D., Bharadvaja, N. (2021). Phycoremediation of Effluents Containing Dyes and Its Prospects for Value-Added Products: A Review of Opportunities. *Journal of Water Process Engineering, 41*, 102080.
[8] Gupta, V.K., Suhas. (2009). Application of low-cost adsobents for dye removal-A review. *Journal of Environmental Management*, *90*, 2313-2342.
[9] Kausar, A., Iqbal, M., Javed, A., Aftab, K., Nazli, Z., Bhatti, H.N., Nouren, S. (2018). Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. *Journal of Molecular Liquids*, *256*, 395–407.
[10] Santos Pisoni, D.D., Marluza, P.D.A., Cesar, L.P., Severo Rodembusch, F., Campo, L.F. (2013). Synthesis, photo physical study and BSA association of water-insoluble squaraine dyes. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 252*, 77–83.
[11] Alkan, M., Celikcapa, S., Demirbasx, O.Z., Dogan, M. (2005). Removal of reactive blue 221 and acid blue 62 anionic dyes from aqueous solutions by sepiolite. *Dyes Pigments*, *65*, 251–259.
[12] Raval, N.P., Shah, P.U., Shah, N.K. (2017). Malachite Green "a Cationic Dye" and Its Removal from Aqueous Solution by Adsorption. *Applied Water Science*, *7*, 3407–3445.
[13] Benkhaya, S.M., Rabet, S., El Harfi, A. (2020). A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications*, *115*, 107891.
[14] Saini, R.D. (2017). Textile Organic Dyes: Polluting effects and elimination methods from textile waste water. *International Journal of Chemical Engineering, 9*, 121–136.
[15] Rahimi, S., Poormohammadi, A., Salmani, B., Ahmadian, M., Rezaei, M. (2016). Comparing the photocatalytic process efficiency using batch and tubular reactors in removal of methylene blue dye and COD from simulated textile wastewater. *Journal of Water Reuse and Desalination, 6*(4), 574–582.
[16] Zhou, Y., Lu, J., Zhou, Y., Liu, Y. (2019). Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environmental Pollution, 252*, 352–365.
[17] Sriram, G., Bhat, M.P., Kigga, M., Uthappa, U.T., Jung, H.-Y., Kumeria, T., Kurkuri, M.D. (2019). Amine activated diatom xerogel hybrid material for efficient removal of hazardous dye. *Materials Chemistry and Physics, 235*, 121738.
[18] Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthik,a C., Radhika, M., Vennilamani, N., Pattabhi, S. (2003). Utilization of various agricultural wastes for activated carbon preparation and application for the removal of dyes and metal ions from aqueous solutions. *Bioresource Technologyl*, *87*(1), 129–132.
[19] Deokar, R., Sabale, A. (2014). Biosorption of methylene blue and malachite green from binary solution onto *Ulva Lactuca*. *International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences*, *3*(5), 295–304.
[20] Alaguprathana, M., Poonkothai, M. (2017). Bioremediation of textile dyeing effluent using algae-a review. *Journal of Advances in Microbiology, 7*(1), 1–12.

[21] Zhang, Y., Xu, B., Chen, J., Lu, H., Cai, Q., Liu, Y. (2016). Carcinogenic and toxic effects of methyl orange in vitro and in vivo. *Journal of hazardous materials, 302*, 347-356.
[22] Ibrahim, S.S., El-Moghazy, A.Y., El-Kousy, S.M. (2014). Potential genotoxic effects of the synthetic dye, methyl orange, on mice liver. *The Egyptian Journal of Medical Human Genetics*, *15*(1), 23-29.
[23] Narandžastić, B.S., Krstić, D.Z., Babić, M.M. (2018). Methylene blue as a potentially toxic and polluting dye: A Review. *Journal of Environmental Science and Health, Part C*, *36*(2), 57-85.
[24] Nawab, A., Alam, M.M., Khan, T.A., Al-Muhtaseb, S.A. (2019). Recent advances in biochar-based materials for the removal of pollutants from wastewater: a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering, 7*, 102883.
[25] Abbas, Z., Ali, S., Rizwan, M., Zaheer, I.E., Malik, A., Riaz, M.A., Shahid, M.R., ur Rehman, M.Z., Al-Wabel, M.I. (2018). A critical review of mechanisms involved in the adsorption of organic and inorganic contaminants through biochar. *Arabian Journal of Geosciences, 11*, 448.
[26] Meng, H., Nie, C., Li, W., Duan, X., Lai, B., Ao, Z., Wang, S., An, T. (2020). Insight into the effect of lignocellulosic biomass source on the performance of biochar as persulfate activator for aqueous organic pollutants remediation: epicarp and mesocarp of citrus peels as examples. *Journal of Hazardous Materials*, *399*, 123043.
[27] Chu, J.H., Kang, J.K., Park, S.J., Lee, C.G. (2020). Application of magnetic biochar derived from food waste in heterogeneous sono-Fenton-like process for removal of organic dyes from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*, *37*, 101455.
[28] Del Pozo, C., Rego, F., Yang, Z., Puy, N., Bartrolí, J., Fàbregas, E., Bridgwater, A.V. (2021). Converting coffee silverskin to value-added products by a slow pyrolysis-based biorefinery process. *Fuel Processing Technology, 214*, 106708.
[29] Zeng, H., Qi, W., Zhai, L., Wang, F., Zhang, J., Li, D. (2021). Magnetic biochar synthesized with waterworks sludge and sewage sludge and its potential for methylene blue removal. *Journal of Environmental Chemical Enginering*, *9*(5), 105951.
[30] Yu, F., Tian, F., Zou, H., Ye, Z., Peng, C., Huang, J., Zheng, Y., Zhang, Y., Yang, Y., Wei, X., Gao, B. (2021). ZnO/biochar nanocomposites via solvent free ball milling for enhanced adsorption and photocatalytic degradation of methylene blue. *Journal of Hazardous Materials, 415*, 125511.
[31] Zhang, Y., Fan, R., Zhang, Q., Chen, Y., Sharifi, O., Leszczynska, D., Zhang, R., Dai, Q. (2019). Synthesis of $CaWO_4$-biochar nanocomposites for organic dye removal. *Materials Research Bulletin, 110*, 169–173.
[32] Chen, L., Jiang, X., Xie, R., Zhang, Y., Jin, Y., Jiang, W. (2020). A novel porous biochar-supported Fe-Mn composite as a persulfate activator for the removal of acid red 88. *Separation and Purification Technology, 250*, 117232.
[33] Gurav, R., Bhatia, S.K., Choi, T.R., Kim, H.J., Choi, Z.K., Lee, H.J., Ham, S., Cho, J.Z., Kim, S.H., Lee, S.H., Yun, J., Yang, Z.H. (2022). Adsorptive removal of synthetic plastic components bisphenol-A and solvent black-3 dye from single and binary solutions using pristine pinecone biochar. *Chemosphere, 296*, 134034.

ANALIZA UTICAJA RAZLIČITIH STRATEGIJA ALOKACIJE VODNIH RESURSA NA KVALITET PRUŽANJA EKOSISTEMSKIH USLUGA

Senka Ždero, Milica Ilić, Bojan Srđević, Zorica Srđević

Univerzitet u Novom Sadu, Poljoprivredni fakultet, Departman za uređenje voda,
Trg Dositeja Obradovića 8, Novi Sad, Srbija
senka.zdero@polj.uns.ac.rs

Izvod

Obezbeđivanje dovoljne količine vode, hrane i energije koje paralelno prati socio-ekonomski razvoj društva svodi se na prekomernu i nekotrolisanu upotrebu prirodnih resursa. Povećani zahtevi za vodom i česte pojave suša i poplava dovode do ozbiljne degradacije vodnih resursa, čineći održivo upravljanje vodama izazovnim zadatkom. U većini slučajeva prioritet u alokaciji vodnih resursa daje se domaćinstvima i industriji, dok se zahtevi ekosistema često zanemaruju. U tom smislu, cilj ovog rada je da se koncept ekosistemskih usluga predlaže kao relevantan način za poboljšanje integrisanog upravljanja vodnim resursima, s obzirom na to da mnoge ekosistemske usluge zavise od dostupnosti vode, a one dalje utiču na blagostanje ljudi. Nedostatak integrisanog pristupa u politici upravljanja vodnim resursima dovodi do nekonzistentnih strategija i neefikasne upotrebe. Održivo upravljanje podržavaju matematički zasnovani modeli koji simuliraju i optimizuju raspodelu vode u složenim sistemima u skladu sa kapacitetima vodnih resursa. Primena ovakvih modela omogućava upravljanje višenamenskim vodoprivrednim sistemima u skladu sa velikim brojem zahteva, uglavnom konfliktnih korisnika. Simulacija alokacije vode se može vršiti primenom kompjuterskog modela ACQUANET. Prednost ovog pristupa jeste mogućnost sveobuhvatne analize koja uključuje sve korisnike sistema, uključujući i ekološki osetljive elemente, na način da se raspodela vode vrši prema prioritetnim shemama. U radu je prikazan ilustrativni primer dve simulirane strategije alokacije vode tokom petogodišnje raspodele vode na pet tačaka zahteva ekosistemskih usluga.

Ključne reči: alokacija vodnih resursa, ekosistemske usluge, ACQUANET, strategije upravljanja

Uvod

Urbanizacija, povećani zahtevi za vodom i sve češće pojave suša i poplava sa pratećim posledicama dovode do sve sve većih problema u obezbeđivanju sigurnosti i dostupnosti vode, hrane i energije [1], kao i održivosti socio-ekonomskog razvoja [2, 3]. Količina, dostupnost i pravilna raspodela vode su od ključnog značaja, jer prekomerno i nekontrolisano korišćenje vodnih resursa dovode do ozbiljne degradacije u većini rečnih slivova [4]. Povećani zahtevi za vodom, klimatske promene, porast populacije i socio-ekonomski razvoj dovode često do sukoba interesa između snabdevanja vodom i zahteva korisnika [5]. Ovakvi sukobi su karakteristični i za generalni odnos društva i ekosistema, što je naročito izraženo u tzv. „water-stressed“ područjima [6]. Na problem manjka vodnih resursa i značaja za životnu sredinu u većem delu sveta ukazuju i Salerno i saradnici (2018) [7].

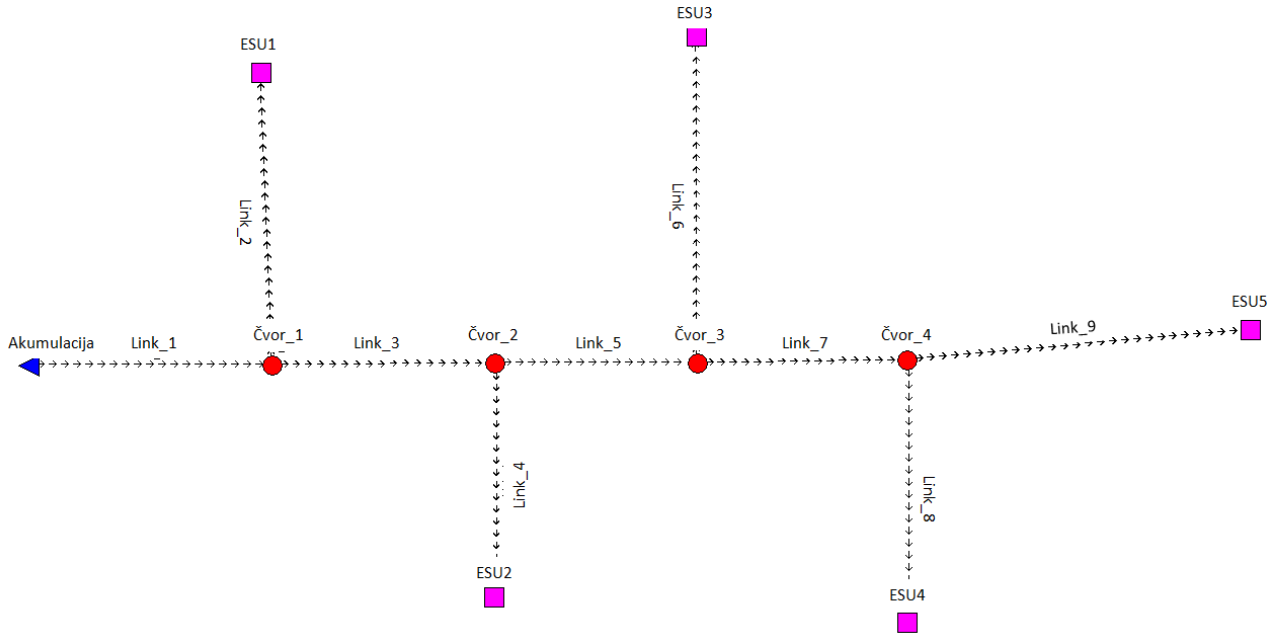
Takođe, u većini slučajeva prioritete u alokaciji vodnih resursa imaju domaćinstva i industrija dok se zahtevi ekosistema često zanemaruju [6], što se na kraju opet odražava na upotrebu, odnosno kvalitet dostupne vode. Istraživanja su pokazala da bi uzimanje u obzir vrednosti ekosistemskih usluga povezanih sa vodom mogao biti relevantan način za poboljšanje integrisanog upravljanja vodnim resursima [8-10]. Koncept ekosistemskih usluga (ESU) se prvi put pojavljuje u okviru Milenijumske ocene ekosistema (MEA, 2005) [11] i one se u najširem smislu definišu kao „dobrobiti koje ljudi imaju od ekosistema“. Međutim, postoje i druge definicije koje se oslanjaju na različita gledišta i specifičnije uslove istraživanja [12].

Pružanje ESU zavisi od mnogih faktora, od kojih jedan jeste i dostupnost vode, što je naročito važno za ESU direktno povezane sa vodom. Pored dostupnosti, važna je i adekvatna alokacija vodnih resursa. Alokacija vodnih resursa i ESU usko su povezane jer u velikoj meri mogu uticati na funkcionalnost nekog ekosistema. Ovo se naročito odnosi na ekosisteme koji su zavisni od vodnog režima, npr. u tzv. „vlažnim područjima“. Odluke vezane za raspodelu vode, kao što su izgradnje brana, navodnjavanje ili crpljenje podzemnih voda, mogu direktno uticati na dostupnost vode za ekosisteme i njihovu sposobnost da pruže određene ESU. Npr., pregrađivanje reka može promeniti prirodni tok vode i uticati na migraciju riba i drugih vodenih vrsta, dok prekomerna eksploatacija podzemnih voda može izazvati ekološku degradaciju, itd. Zato je pri donošenju odluka o raspodeli vode važno uzeti u obzir i analizu relevantnih ESU i težiti uravnoteženom pristupu koji zadovoljava ljudske potrebe za vodom i čuva funkcionalnost ekosistema. Ovo može uključivati implementaciju održivih praksi upravljanja vodama, zaštitu vodenih staništa, uključivanje vrednosti ESU u procese donošenja odluka, upotrebu matematičkih modela za planiranje, kreiranje i analizu strategija upravljanja, itd. Howells i saradnici (2013) [13] ukazuju na činjenicu da nedostatak integrisanog pristupa u proceni i politici upravljanja prirodnim resursima dovodi do nekonzistentnih strategija i neefikasne upotrebe resursa, ali da se ovaj problem može rešavatii zahvaljujući dostupnosti matematičkih tehnika. Liu i saradnici (2020) [14] ukazuju da su pri donošenju odluka vezanih za planiranje i upravljanje vodama najvažnija pitanja alokacije vode i ocena efekata strategija koje obezbeđuju željenu alokaciju voda korisnicima. Za ispitivanje strategija upravljanja vodom prema definisanim pravilima alokacije najčešće se koriste simulacioni modeli koji pružaju informacije o posledicama primenjenih strategija i ne određuju direktno optimalna rešenja, ali pomažu da se do njih dođe višestrukim ponavljanjem simulacija. U nekim od poznatih modela postoje i podmodeli za optimizaciju da bi se na lokalnom nivou u toku simulacije poboljšavala tekuća performansa sistema i pratila strategija upravljanja vodama [15]. Razvijeni su razni metodi i softveri za analizu uticaja različitih scenarija alokacije vodnih resursa zasnovani na simulaciji „ponašanja“ vode u slivu koje uključuju proticaje, isporuku vode korisnicima, skladištenje, načine upotrebe vode od strane korisnika, itd. Neki od modela koji se mogu koristiti kao podrška donošenju odluka u upravljanju vodama su npr. WEAP (https://www.weap21.org/), AQUATOOL (https://aquatool.webs.upv.es/aqt/en/aquatool-2/), MODSIM (Labadie, 2005), ACQUANET [16], itd. Pod pretpostavkom da rezultati modeliranja ukazuju na ispravni pristup alokacije vode, simulirane strategije upravljanja se dalje mogu analizirati i u višekriterijumskom smislu.

U radu je na ilustrativnom primeru prikazana primena ACQUANET modela za simulaciju različitih strategija upravljanja vodom iz akumulacije. Cilj rada jeste analiza uticaja raspodele vode u okviru sistema na ekosistemske usluge koje su tretirane kao zahtevi (korisnici).

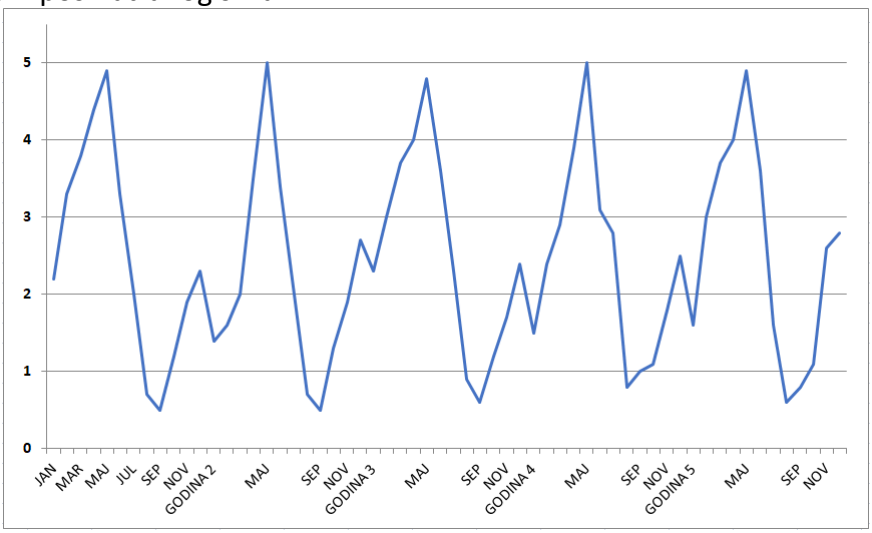
Eksperimentalni deo

Strateško upravljanje višenamenskim vodoprivrednim sistemima podrazumeva korišćenje savremenih kompjuterskih modela i pouzdanih metoda odlučivanja [15, 17, 18]. Matematički modeli podržani primenom računara za simulaciju i optimizaciju raspodele vode u jednom sistemu predstavljaju analitički alat za planiranje u složenim sistemima u kojima često postoje konfliktni zahtevi. U uslovima kada se teži održivosti vodnih resursa od velike važnosti je pravilna raspodela dostupne vode u prirodnim sistemima. Ovakvim pristupom postiže se da ekosistemi koji direktno zavise od količine dostupne vode budu potpuno usklađeni sa vodnim režimom za duži vremenski period obezbeđujući na taj način veću sigurnost. Jedan od besplatno dostupnih kompjuterskih mrežnih modela, ACQUANET, pripada grupi simulaciono-optimizacionih modela koji je predviđen za analize u poslovima planiranja rada višenamenskih vodoprivrednih sistema na višegodišnjem planu. Model je strogo deterministički, a funkcioniše na principu da se u svakom mesecu optimizira alokacija vode u smislu da se na jediničnom intervalu vremena vrši linearna optimizacija raspodele vode u sistemu koji čine akumulacije i zahtevi. Strateški pristup modela omogućava da se upravljanje simulira kroz definisana pravila upravljanja dodeljujući prioritete koji će se poštovati prilikom raspodele vode elementima sistema. Grafički interfejs ACQUANET modela omogućava formiranje topologije sistema koja može da se sastoji od akumulacija, čvorova zahteva i veza (segmenti reka, kanali, odvodne strukture, itd.) i koji se povezuju u željenoj konfiguraciji. Za ilustrativni primer kreiran je sistem (Slika 1) sa jednom akumulacijom i sa pet zahteva za vodom koji, u ovom slučaju, predstavljaju zahteve ESU za vodom. Zahtevi su su konsuptivni, odnosno, voda iz čvorova se direktno zahvata, odvodi iz sistema i potroši. Za svaki od elemenata moguće je posebno definisati konfiguracijske i kapacitivne parametre, a simulacije su za definisane strategije izvršene na 5 godina.



Slika 1. Mrežni model vodoprivrednog sistema

Radi pojednostavljenja primera zanemareni su isparavanje sa površine vodnog ogledala akumulacije, kao i ostali gubici na distributivnoj mreži; takođe, usvojeno je da nema lokalnih (tzv. inkremnentalnih) prirodnih doticaja u tačke zahteva. Priliv vode postoji samo na akumulaciji pri čemu su mesečni dotoci proizvoljno zadati prema procenjenim hidrološkim uslovima u Srbiji (Slika 2). Osnovni cilj akumulisanja je direktno upravljanje vremenskom i prostornom raspodelom vode u sistemu, prema zahtevima korisnika i na taj način regulisanje vodnim režimom posmatranog sliva.



Slika 2. Doticaji u akumulaciju

ESU koje su tretirane kao elementi sistema (zahtevi) odabrane su prema kriterijumu da se na njihov 'kvalitet pružanja' može uticati pravilnom alokacijom voda na nivou jedinstvenog sistema i prema primenjenoj strategiji definisanoj prioritetnom shemom koja obuhvata sve korisnike vode. U modelu sistema zastupljene su sledeće ESU:

- Biljna proizvodnja (ESU1): Navodnjavanje je kritična komponenta poljoprivredne proizvodnje, a adekvatna alokacija vode je neophodna za kvalitet i visinu prinosa [19]. Međutim, prekomerno i neadekvatno korišćenje vodnih resursa može uzrokovati ekološku degradaciju i smanjiti dostupnost vode kako za poljoprivredu tako i za druge važne usluge ekosistema. Zahtevi biljne proizvodnje za vodom definisani su za vegetacioni period u simulaciji, odnosno u periodu od aprila do septembra svake godine je potrebno isporučiti vodu ovom zahtevu.
- Regulacija klime (ESU2): Ekosistemi, posebno vlažna područja i šume, igraju ključnu ulogu u regulisanju klime usvajanjem ugljenika, smanjenjem emisije gasova staklene bašte i zaštitom od ekstremnih vremenskih pojava. Promene u dostupnosti vode mogu uticati na njihovu regulacionu sposobnost. Promene u dostupnosti i distribuciji vode mogu imati dalekosežne uticaje, sa potencijalno značajnim posledicama po globalnu klimu [4]. Zahtev za vodom definisan je kao jednak i kontinualan tokom petogodišnje simulacije.

- Industrija (ESU3): Proizvodnja prirodnih sirovina zavisi od raspoložive količine vode i stoga je potrebno uzeti u obzir i ovakvu vrstu zahteva. U ovom slučaju, definisan je jednakom količinom zahtevane vode tokom svih meseci u okviru petogodišnjeg simulacionog perioda zbog kontinualne potrebe za vodom.
- Obezbeđivanje staništa (ESU4): Voda je neophodna za obezbeđivanje staništa za mnoge biljne i životinjske vrste. Promene u dostupnosti i kvalitetu vode mogu imati značajan uticaj na opstanak i distribuciju vrsta, kao i na opštu funkcionalnost ekosistema [20]. Ovaj zahtev definisan je sa unutargodišnjom jednakom raspodelom vode.
- Vodosnabdevanje (ESU5): Jasno je da je uticaj adekvatne raspodele vode na uslugu vodosnabdevanja krucijalan. Zahtev je definisan kao jednak po godinama tokom svih meseci simulacionog perioda.

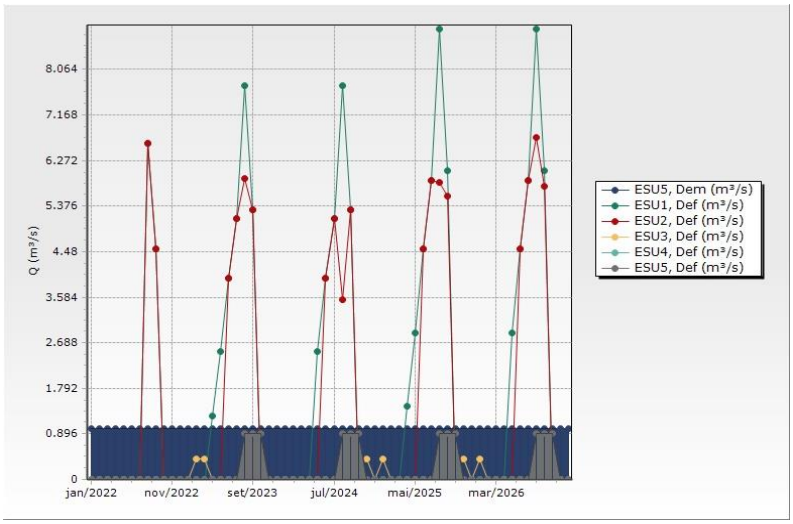
Rezultati i diskusija

Simulacije rada sistema vršene su na petogodišnjem vremenskom intervalu za dve strategije (S1 i S2) upravljanja pri čemu ekosistemske usluge (ESU1, ESU2, ESU3, ESU4 i ESU5) imaju različite prioritete pri alociranju vode:

- Strategija 1: Akumulacija = ESU1 = ESU2 = ESU3 = ESU4 = ESU5
- Strategija 2: ESU5 > ESU2 > Akumulacija > ESU1 > ESU3 > ESU4

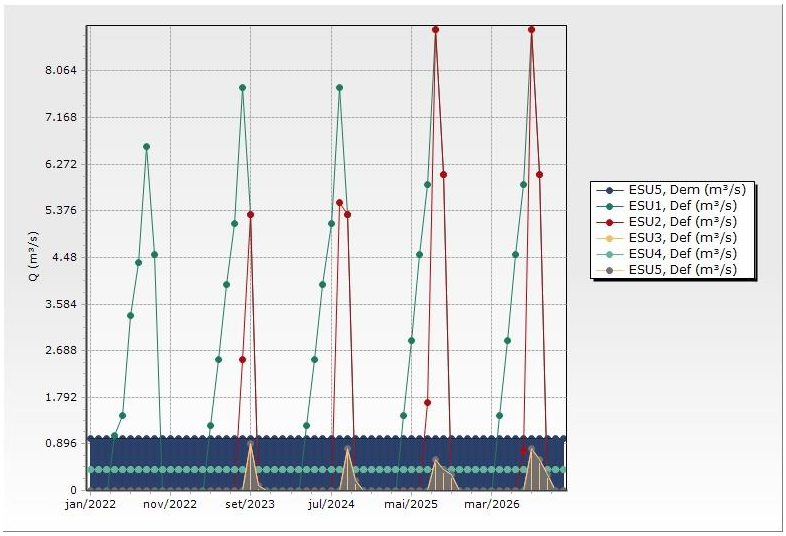
Pod pretpostavkom da je pravilo upravljanja akumulacijom definisano tako da akumulaciju treba puniti do maksimalnog definisanog kapaciteta strategija raspodele vode vrši se na način da se svakoj ESU i akumulaciji dodeljuje voda do maksimalnog zahteva u skladu sa definisanim prioritetima. S1 predstavlja strategiju gde je alokacija vode podjednako važna za sve zahteve sistema, a strategijom S2 definisani su različiti prioriteti, počevši od prioritetnog vodosnabdevanja (ESU5) do poslednjeg, ekološkog elementa – obezbeđivanje staništa (ESU4). ESU koje se odnose na Biljnu proizvodnju i Regulaciju klime zahtevaju vodu samo tokom vegetacionog perioda, a ostale ESU su definisane kao zahtevi koje je potrebno tokom cele godine snabdevati vodom istim količinama na mesečnom nivou. ESU koje su nekonsumptivne, ali ipak zavisne od vode, ne troše vodu iz posmatranog sistema pa se njihovi zahtevi mogu definisati minimalnom količinom vode koja zadovoljava minimum u granama sistema (linkovima) ili maksimalnim proticajima vode. To znači da je neophodna voda koja protiče u željenom volumenu, u određenim nivoima, i određenom dinamikom po mesecima. Ove minimalne i maksimalne proticaje važno je definisati u okviru alokacije vodnih resursa zbog mogućnosti pružanja brojnih ESU, kao što su npr. ribolov, turizam i rekreacija, plovidba, proizvodnja hidroenergije, i sl.

Rezultati simulacije grafički su prikazani odakle je moguće očitati različite informacije o radu akumulacije, ispunjenosti zahteva korisnika vode, kritičnim mesecima u godini, neiskorišćenosti kapaciteta sistema ili pojave deficita u sistemu i sl. Bez prikaza numeričkih rezultata, na prikazanim grafikonima moguće je uočiti razlike u isporuci, odnosno deficitima, u zavisnosti od primenjene strategije. Slika 3. prikazuje rezulate alokacije vode prema Strategiji 1, tačnije prikazani su deficiti svih korisnika (linijski), a dodatno (radi prikaza mogućnosti) i zahtev korisnika ESU5 (plava površina).



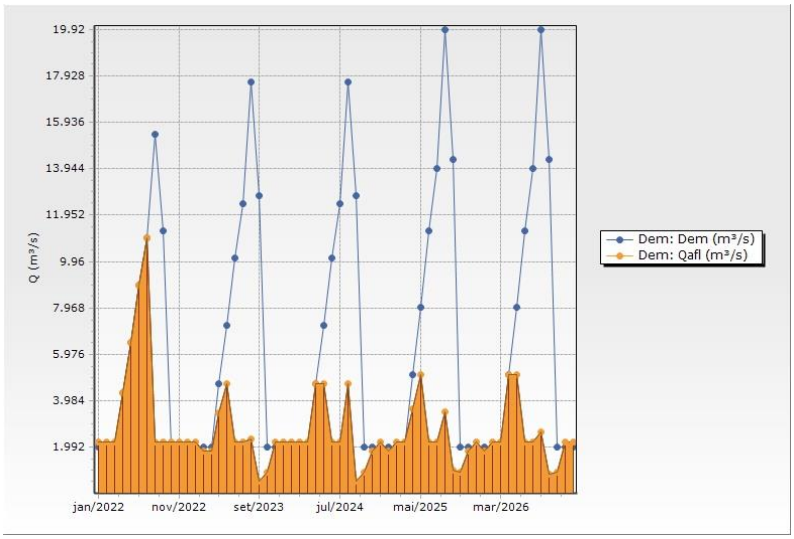
Slika 3. Strategija 1, deficit svih korisnika i zahtev ESU5

Sivom površinom označeni su deficiti koji se javljaju na ESU5 i javljaju se periodično. U zavisnosti od strategije, odnosno prioritetne sheme, veličina deficita se menja. Uočeno je da se tokom sušnih meseci, kada i druge ESU imaju veće zahteve za vodom, javljaju deficiti i na elementu ESU5 i u celom sistemu.



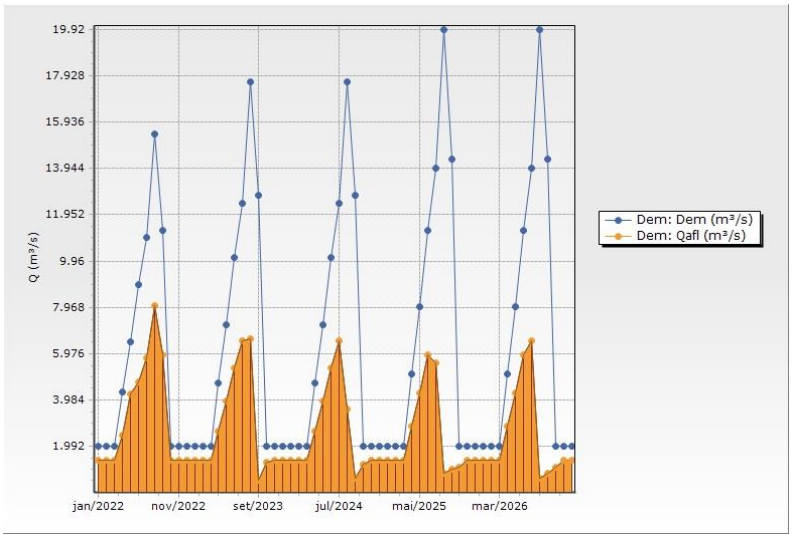
Slika 4. Strategija 2, deficit svih korisnika i zahtev ESU5

Posmatrano na nivou sistema, tokom petogodišnjeg simuliranog perioda, Slike 5 i 6 prikazuju zahteve celokupnog sistema, kao i količinu isporučene vode, primenom Strategije 1 odnosno 2, na osnovu čega se može uočiti i deficit kao razlika između ta dva.



Slika 5. Strategija 1, ukupni (volumetrijski) zahtevi sistema i njihovo zadovoljenje

Na grafikonima se takođe može jasno uočiti da ispunjenje zahteva na nivou celog sistema primenom obe strategije nije bilo u potpunosti. Žuta površina predstavlja isporučenu vodu dok plava linija predstavlja ukupnu volumetrijsku količinu zahteva. Sistemska analiza omogućila je uvid u stanje celokupnog sistema i ukazuje na pojavu i distribuciju deficita.



Slika 6. Strategija 2, ukupni (volumetrijski) zahtevi sistema i njihovo zadovoljenje

Pri raspodeli vode, važno je ne samo dodeliti prioritete zahtevima za isporuku vode, nego i uskladiti pravila upravljanja akumulacijom sa prirodnim doticajima, kako bi se akumulirale i raspodelile dovoljne količine vode i onda kada je prirodni doticaj mali, a sa druge strane tako da se ne akumuliraju „prevelike“ količine, pa da posledica budu veliki deficiti u tačkama zahteva. Da bi se došlo do zaključka koja je strategija najbolja, neophodno je vršiti simulaciju velikog broja varijanti alokacije vode i za duži vremenski period, što se na primeru u radu moglo uočiti i na samo dve ilustrativne strategije upravljanja.

Zaključak

Projekcije klimatskih promena sve su vidljivije, a u domenu voda, sve su osetnije posledice u vidu smene poplavnih i sušnih perioda. To čini vodoprivredne sisteme, koji su sami po sebi već složeni dinamički sistemi, još kompleksnijim. Upravljanje takvim sistemima zahteva primenu računara, odnosno softvera koji će biti podrška pri odlučivanju o odgovarajućoj strategiji koja je potrebna za efikasno upravljanje vodnim resursima. Potrebno je zadovoljiti zahteve velikog broja, uglavnom konfliktnih korisnika, u skladu sa kapacitetima vodnih resursa i životnom sredinom. Zbog toga je potrebno detaljno razmotriti problem, osmisliti i zatim simulirati strategije, kako bi se na kraju odabrala ona koja će na najbolji mogući način rešiti zadati problem. Ovim radom prikazan je uticaj alokacije vode na kvalitet pružanja ESU što predstavlja korak dalje ka sveobuhvatnoj analizi, uključujući ESU kao integralni deo definisanja strategija upravljanja vodnim resursima. Prednost u rešavanju ovakvih problema daje se kompjuterskim modelima koji predstavljaju osnovu podrške u procesima donošenja odluka sa stanovišta primene matematičkih i statističkih modela. Simulaciju alokacije vode uspešno se vrši i primenom modela ACQUANET.

Analiza ESU ima važnu ulogu u definisanju strategija upravljanja vodnim resursima, jer omogućava postizanje održivije i pravičnije ravnoteže između osnovnih ljudskih potreba za vodom i zdravlja/funkcionalnosti ekosistema, koji takođe utiču na blagostanje ljudi. Sistemski pristup i analiza prilikom modeliranja vodoprivrednih sistema imaju funkciju da pripreme dovoljno kvalitetnu informaciju o uticaju odabranih strategija upravljanja, kako bi se upravljanje i planiranje vodoprivrednih sistema vršilo precizno na način da se poštuju principi održivosti.

Literatura

[1] Cansino-Loeza, B., del Carmen Munguia-Lopez, A., & Ponce-Ortega, J. M. (2022). A water-energy-food security nexus framework based on optimal resource allocation. *Environmental Science & Policy*, *133*, 1-16. https://doi.org/10.1016/j.envsci.2022.03.006

[2] Cheng, B., Li, H., Yue, S., & Huang, K. (2019). A conceptual decision-making for the ecological base flow of rivers considering the economic value of ecosystem services of rivers in water shortage area of Northwest China. *Journal of Hydrology*, *578*, 124126.

[3] Kerich, E. C. (2020). Households drinking water sources and treatment methods options in a regional irrigation scheme. *Journal of Human, Earth, and Future*, *1*(1), 10-19.

[4] Sabater, S., Bregoli, F., Acuña, V., Barceló, D., Elosegi, A., Ginebreda, A., ... & Ferreira, V. (2018). Effects of human-driven water stress on river ecosystems: a meta-analysis. *Scientific Reports*, *8*(1), 11462.

[5] Wu, J., Luo, J., Du, X., Zhang, H., & Qin, S. (2022). Optimizing water allocation in an inter-basin water diversion project with equity-efficiency tradeoff: A bi-level multiobjective programming model under uncertainty. *Journal of Cleaner Production, 371*, 133606.

[6] Wei, F., Zhang, X., Xu, J., Bing, J., & Pan, G. (2020). Simulation of water resource allocation for sustainable urban development: An integrated optimization approach. *Journal of cleaner production*, *273*, 122537. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122537

[7] Salerno, F., Gaetano, V., & Gianni, T. (2018). Urbanization and climate change impacts on surface water quality: Enhancing the resilience by reducing impervious surfaces. *Water research*, *144*, 491-502. https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.07.058

[8] Grizzetti, B., Lanzanova, D., Liquete, C., Reynaud, A., & Cardoso, A. C. (2016). Assessing water ecosystem services for water resource management. *Environmental Science & Policy*, *61*, 194-203. https://doi.org/10.1016/j.envsci.2016.04.008

[9] Xue, J., Gui, D., Lei, J., Zeng, F., Mao, D., & Zhang, Z. (2017). Model development of a participatory Bayesian network for coupling ecosystem services into integrated water resources management. *Journal of Hydrology*, *554*, 50-65. https://doi.org/10.1016/j.jhydrol.2017.08.045

[10] Vollmer, D., Burkhard, K., Adem Esmail, B., Guerrero, P., & Nagabhatla, N. (2022). Incorporating Ecosystem Services into Water Resources Management—Tools, Policies, Promising Pathways. *Environmental Management*, *69*(4), 627-635. https://doi.org/10.1007/s00267-022-01640-9

[11] MEA, Millennium Ecosystem Assessment. Ecosystems and Human Well-Being: wetlands and water synthesis. 2005.

[12] Fisher, B., Turner, R. K., & Morling, P. (2009). Defining and classifying ecosystem services for decision making. *Ecological economics*, *68*(3), 643-653.

[13] Howells, M., Hermann, S., Welsch, M., Bazilian, M., Segerström, R., Alfstad, T., ... & Ramma, I. (2013). Integrated analysis of climate change, land-use, energy and water strategies. *Nature Climate Change*, *3*(7), 621-626.

[14] Liu, J., Qin, K., Zhen, L., Xiao, Y., & Xie, G. (2020). How to allocate interbasin water resources? A method based on water flow in water-deficient areas. *Environmental Development*, *34*, 100460.

[15] Srđević, Z., Blagojević, B., Suvočarev, K., & Srđević, B. (2010). Software ACQUANET and its synergetic use with GIS and multicriteria optimisation. *Letopis naučnih radova Poljoprivrednog fakulteta*, *34*(1), 99-107.

[16] LabSid (2014) AcquaNet – Modelo integrado para análise de sistemas complexos em recursos hídricos. Universidade de Sao Paulo, Brasil.

[17] Bubulj, S., & Srđević, B. (2019). Mrežni model ACQUANET u vodoprivrednoj sistemskoj analizi. *Vodoprivreda*, *51*(300-302), 259-270.

[18] Pokhrel, S. R., Chhipi-Shrestha, G., Mian, H. R., Hewage, K., & Sadiq, R. (2023). Integrated performance assessment of urban water systems: Identification and prioritization of one water approach indicators. *Sustainable Production and Consumption*, *36*, 62-74.

[19] Ilić, M., Mutavdžić, B., Srđević, Z., & Srđević, B. (2022). Irrigation water fitness assessment based on Bayesian network and FAO guidelines. *Irrigation and Drainage*, *71*(3), 665-675.).

[20] Davis, J. Brock, M. (2008). Detecting unacceptable change in the ecological character of Ramsar wetlands. *Ecological Management & Restoration*, *9*:1, 26-32.

PROGNOZIRANJE IZNADPROSEČNIH VREDNOSTI KVALITETA VAZDUHA U NOVOM SADU KORIŠĆENJEM RANDOM FOREST MODELA

Filip Arnaut, Vesna Cvetkov, Dragana Đurić
Univerzitet u Beogradu, Rudarsko-geološki fakultet, Đušina, 7 11000 Beograd
filip.arnaut@rgf.rs

Izvod

Kvalitet vazduha je značajan parametar kvaliteta života i životne sredine celokupno, pa je praćenje emisija suspendovanih čestica u vazduhu od izuzetnog značaja za očuvanje životne sredine i unapređenje kvaliteta života. U ovom radu se istražuje primena mašinskog učenja za prognoziranje iznad ili ispodprosečnih vrednosti zagađujućih materija u vazduhu, sa fokusom na koncentraciju $PM_{2.5}$ čestica. Korišćeni Random Forest model se pokazao kao adekvatno rešenje za problem klasifikacije, sa tačnošću i preciznošću od 77%, čak i bez optimizacije modela. Analiza pokazuje da parametar SO_2 ima zanemarljivu korelaciju sa ostalim parametrima kvaliteta vazduha ($PM_{2.5}$, PM_{10} i NO_2), što omogućava izostavljanje ovog parametra u narednim modelima i smanjenje utrošenog računarskog vremena.

Ključne reči: Klasifikacija, Mašinsko učenje, Statistička analiza kvaliteta vazduha, Novi Sad.

Uvod

Povišene vrednosti zagađujućih materija u vazduhu predstavlja sve veći problem u urbanim sredinama širom sveta, a posebno u gradovima Srbije poput Beograda i Valjeva koji se često nalaze na listi najzagađenijih gradova na svetu (Air Visual). Potrebno je napomenuti da platforma Air Visual za rangiranje gradova po kvalitetu vazduha koristi podatke sa zvaničnih državnih mernih stanica. Ovo je posledica zavisnosti Republike Srbije od fosilnih goriva za proizvodnju energije, neregulisane industrije i povećanja broja motornih vozila. Kvalitet vazduha se najčešće meri kroz nivo suspendovanih čestica koje mogu negativno uticati na zdravlje ljudi, posebno na respiratorni sistem i kardiovaskularne funkcije. To su zagađujuće materije suspendovane u vazduhu u formi čvrstih čestica ili tečnih kapljica koje su značajan polutant u vazduhu sa snažnim uticajem na ljudsko zdravlje. Stoga, bilo kakvi pokušaji razumevanja uzročnika zagađujućih materija u vazduhu, kao i mogućnost njihovog prognoziranja mogu se smatrati značajnim po šire društvo.

Za prognoziranje koncentracije zagađujućih materija u vazduhu sve više se koriste metode prognoziranja vremenskih serija i mašinskog učenja. Primer toga je Prophet model [1-7], kao i određene hibridne metode [8].

U ovom radu je predstavljen pristup koji kombinuje metode mašinskog učenja i podatke o kvalitetu vazduha u Republici Srbiji kako bi se predvideo nivo zagađujućih materija u vazduhu u budućnosti. Za ovaj pristup korišćena je klasifikaciona metoda, a ne regresiona. Rezultati dobijeni ovim pristupom mogu predstavljati kvalitetnu uvodnu studiju za buduća opsežnija istraživanja prognoziranja kvaliteta vazduha u Srbiji. Ova studija se razlikuje od drugih pristupa koji koriste metode prognoziranja vremenskih serija ili hibridne metode. Primena mašinskog učenja na podatke o kvalitetu vazduha može biti korisna za razumevanje uzroka povišenih vrednosti zagađujućih materija u vazduhu i za dalje istraživanje prognoziranja koncentracija zagađujućih materija u vazduhu u Republici Srbiji.

Metodologija i podaci

Deskriptivna statistika predstavlja standardnu proceduru prilikom statističkih istraživanja. Parametri koji spadaju pod deskritpivnu statistiku pomažu prilikom „upoznavanja sa podacima“. Deskriptivnu statistiku mogu označavati vrednosti minimuma i maksimuma podataka, kao i modaliteta, medijane i prosečne vrednosti. Mere koje kvantifikuju disperziju podataka, takođe, pripadaju koracima deskriptivne statistike, kao što su koeficijent varijacije, standardna devijacija i varijansa. Konstrukcija raspodela (histograma) podataka i prikazivanje koeficijenta asimetrije i koeficijenta spljoštenosti spadaju takođe pod deskriptivnu statistiku. U radu sa vremenskim serijama potrebno je poznavati ukupan broj podataka i broj nedostajućih (preskočenih) opservacija da bi se odredio kompletan set podataka i odabrala adekvatna metoda imputacije ili amputacije podataka.

Koeficijenti korelacije predstavljaju kvantitativnu meru korelacije između dve grupe podataka. Pirsonov koeficijent korelacije (r) meri intenzitet i smer linearnog odnosa između dve grupe podataka, dok Spirmanov koeficijent korelacije (r_s) kvantitativno ocenjuje intenzitet i smer korelacije između dve grupe podataka bez pretpostavki o raspodeli ili vrsti povezanosti. Opseg u kom se Pirsonov koeficijent korelacije nalazi je od -1 (negativna korelacija) do 1 (pozitivna korelacija). Vrednost od 0 kod Pirsonovog koeficijenta korelacije predstavlja ne postojanje korelacije izeđu dve grupe podataka. Pretpostavka kod Pirsonovog koeficijenta korelacije je da su podaci u linearnoj zavisnosti i da su obe grupe podataka u normalnoj raspodeli.

Spirmanov koeficijent korelacije (r_s) kvantitativno ocenjuje intenzitet i smer korelacije između dve grupe podataka. Slično Pirsonovom koeficijentu korelacije, opseg u kome se prikazuje korelacija se nalazi od -1 do 1, gde vrednost od 0 se smatra nepostojanjem korelacije. Prilikom istraživanja, korišćena su oba koeficijenta korelacije sa tim da je veći akcenat stavljen na Spirmanov koeficijent korelacije u slučaju ne-normalne raspodele podataka.

Random Forest model prvi put je prikazan 2001. godine [9], i od tada predstavlja jedan od najprimenljivijih metoda mašinskog učenja. Random Forest model svoju primenu je našao u klasifikacionim kao i u regresorskim problemima. Random Forest model zasniva se na kombinaciji većeg broja stabala time da se međusobnim glasanjem stabala dolazi do jedinstvenog rešenja koje je predstavljeno određenom klasom [9-10]. Kao hiperparametar ili kao regularizacioni parametar se može posmatrati broj stabala, sa tim da su veće vrednosti uglavnom bolje ukoliko postoji adekvatno računarsko vreme na raspolaganju [11].

Podaci za ovo istraživanje preuzeti su od strane Agencije za zaštitu životne sredine Republike Srbije. Baza podataka za 2021. godinu sadrži merene parametre kvaliteta vazduha kao što su SO_2, NO_2, $PM_{2.5}$, PM_{10}, O_3, CO i druge za sve merne stanice u Republici Srbiji. Podaci za mernu stanicu Novi Sad- Rumenačka su preuzeti iz baze podataka i korišćeni za ovo istraživanje.

Da bi podaci bili adekvatni za klasifikacioni problem mašinskog učenja, merene vrednosti PM_{10}, $PM_{2.5}$, SO_2 i NO_2 su prebačene u vrednosti klasa (*TRUE* ili *FALSE*) ukoliko je merena vrednost za dati sat veća od prosečne vrednosti tog parametra. Parametar koji je bio prognoziran je koncentracija $PM_{2.5}$, dok su PM_{10}, SO_2 i NO_2 korišćeni kao parametri za klasifikaciju $PM_{2.5}$ vrednosti. Time se omogućila primena Random Forest klasifikacionog modela, odnosno, omogućuje se klasifikacija budućih $PM_{2.5}$ vrednosti na osnovu iznad ili ispodprosečnih vrednosti PM_{10}, NO_2 i SO_2. Takođe, da bi podaci bili prikladni za Random Forest model, podeljeni su na tri grupe: podaci za treniranje modela „*Train*“, podaci za validaciju modela „*Validation*“ i podaci za testiranje modela, odnosno „*Test*“. Podele su izvršene prema 64%- 16%- 20% odnosu. Test grupa podataka korišćena je za verifikaciju i statističku evaluaciju Random Forest modela.

Rezultati i diskusija

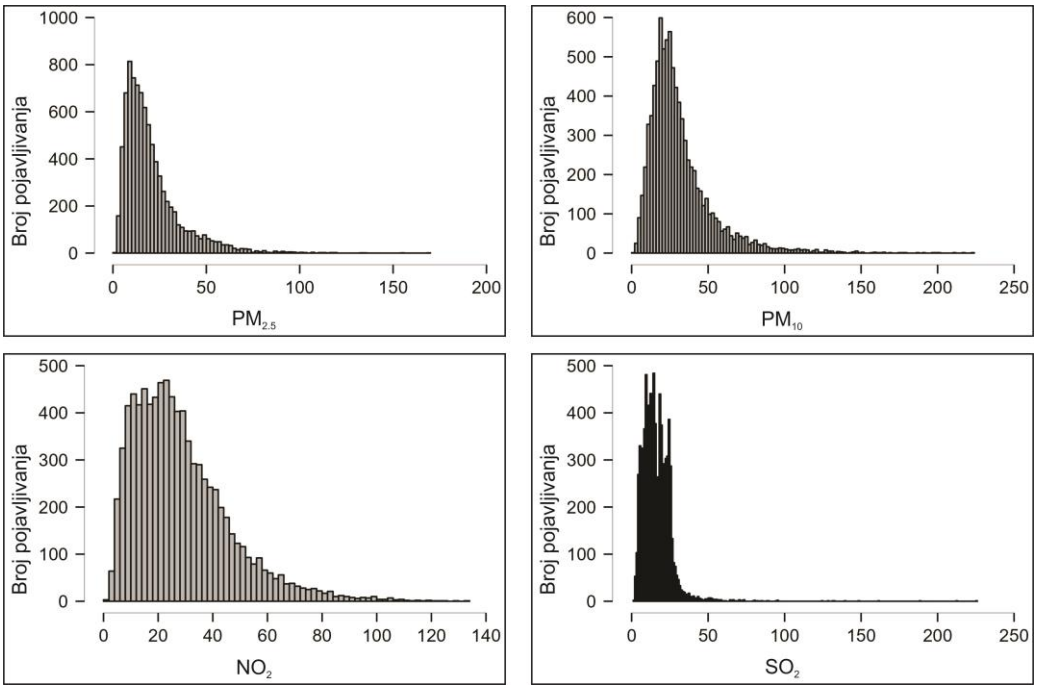
Statistička analiza podataka

U tabeli 1 prikazani su parametri deskriptivne statistike sračunate za koncentracije PM_{10}, $PM_{2.5}$, SO_2 i NO_2 u vazduhu merenoj na mernoj stanici Rumenička u Novom Sadu u 2021. godini. Ukupan broj podataka koji može biti meren u godini (u slučaju da godina nije prestupna) iznosi 8760 podataka, pod pretpostavkom da su podaci mereni sa rezolucijom od 1h, kontinualno. Procenat nedostajućih podataka sa merne stanice Novi Sad- Rumenička nalazi se u opsegu od 1.4% ($PM_{2.5}$ i PM_{10}) do 1.59% (NO_2), što se za analizu primenom metoda mašinskog učenja u ovom istraživanju može smatrati kontinualnim zapisom podataka. Takođe, maksimalan broj uzastopno prekinutih opservacija se nalazi u redu veličine od 100 podataka (sati), zbog toga se, set podataka može smatrati uslovno kontinualnim za svrhe ovog istraživanja, a metode imputacije i amputacije podataka neće biti primenjene.

Tabela 1. Deskriptivna statistika parametara kvaliteta vazduha.

	$PM_{2.5}$ [µg/m^3]	**SO_2 [µg/m^3]**	**NO_2 [µg/m^3]**	**PM_{10} [µg/m^3]**
Broj validnih podataka	8639	8625	8623	8639
Broj nedostajućih podataka	121	135	137	121
Procenat nedostajućih podataka	1.40	1.57	1.59	1.40
Modalitet	10.4	14.5	10.5	24.7
Medijana	16.3	14.8	24.9	26.1
Prosečna vrednost	20.487	16.287	28.489	31.688
Standardna devijacija	15.304	10.064	17.883	21.566
Koeficijent asimetrije	2.153	5.211	1.321	2.397
Koeficijent spljoštenosti	7.332	71.721	2.486	9.356
Minimum	1.81	1.52	1.68	1.83
Maksimum	170	226	134	223

Podaci iz tabele 1 ukazuju na desno-asimetričnu raspodelu svih parametara kvaliteta vazduha, gde je vrednost modaliteta (najčešće vrednosti) manja od vrednosti medijane podataka, koja je pak manja od prosečne vrednosti. Koeficijenti asimetrije za sve četiri koncentracije ukazuju na desno-asimetričnu raspodelu, kao i izrazito velike vrednosti maksimuma u odnosu na prosečnu vrednost, što ukazuje na prisustvo ekstremnih vrednosti.



Slika 1. Raspodela parametara kvaliteta vazduha na mernoj stanici Novi Sad- Rumenička za 2021. godinu

Bitan parametar pri većini statističkih istraživanja predstavlja koeficijent korelacije, odnosno mera korelacije između podataka. U tabeli 2 su dati izračunati koeficijenti korelacije primenom Pirsonovog i Spirmanovog koeficijenta korelacije. Sa obzirom da ni jedan prethodno prikazan parametar kvaliteta vazduha nije predstavljen normalnom raspodelom, težinski će se više uzimati značajnost Spirmanovog koeficijenta korelacije. Parametar SO_2 prikazuje zanemarljive koeficijente korelacije sa NO_2 i PM_{10}, dok je sa $PM_{2.5}$ prikazana slaba korelacija. Sa druge strane, najveću (jaku) korelaciju prikazuju parametri PM_{10} i $PM_{2.5}$, dok su NO_2 i PM_{10} i $PM_{2.5}$ predstavljeni srednjom korelacijom.

Tabela 2. Koeficijenti korelacije parametara kvaliteta vazduha.

		$PM_{2.5}$ [µg/m³]	**SO_2 [µg/m³]**	**NO_2 [µg/m³]**
SO_2 [µg/m³]	Pirson (r)	-0.084*		
	Spirman (r_s)	-0.283**		
NO_2 [µg/m³]	Pirson (r)	0.518***	0.018*	
	Spirman (r_s)	0.46***	-0.012*	
PM_{10} [µg/m³]	Pirson (r)	0.834****	0.078*	0.64***
	Spirman (r_s)	0.793****	-0.019*	0.59***

*Zanemarljivo;**Slabo;***Srednje;****Jako;*****Vrlo jako
opsezi koeficijenata korelacije dati prema [12]; p-vrednosti su manje od 0.001

Random Forest klasifikacija

Random Forest klasifikacija je urađena sa podelom podataka tako da podaci za treniranje modela uzimaju ukupno 5606 sati iz godine (oko 64% od ukupnog seta podataka), podaci za validaciju modela uzimaju 1402 sata (16% celog seta podataka), dok podaci za testiranje uzimaju preostalih 1752 sati, odnosno 20% celog seta podataka. Random Forest model je imao ukupno 73 stabla.

Tabela 3 prikazuje matricu konfuzije koja je sačinjena nakon treniranja i validacije modela sa podacima za testiranje. Iz tabele 3 se može videti da model u 47% slučajeva prognozira da će nova merena vrednost $PM_{2.5}$ koncentracije biti manja od srednje vrednosti $PM_{2.5}$ koncentracije za godinu. Tačnu prognozu model daje u 35% slučajeva dok u ostalih 12% istinita vrednost $PM_{2.5}$ koncentracije je veća od prosečne vrednosti. Sa druge strane, model u 53% slučajeva prognozira da će nova merena vrednost $PM_{2.5}$ koncentracije biti veća od prosečne vrednosti. Tačnu prognozu model pravi u 42% slučajeva, dok u preostalih 11% pravi pogrešnu prognozu. Ukupno, u 77% slučajeva model pravi tačnu prognozu, a u 23% slučajeva pogrešnu prema podacima iz Tabele 3.

Tabela 3. Matrica konfuzije za Random Forest klasifikacioni model.

		Prognozirano			
		FALSE [%]	**FALSE**	**TRUE [%]**	**TRUE**
Istinito	**FALSE**	35	615	11	187
	TRUE	12	209	42	741

Da bi se dobila kompletnija slika o sposobnostima modela prikazani su dodatni parametri evaluacije Random Forest modela (Tabela 4). Ukupna tačnost modela (0.774) prikazuje da je model relativno adekvatan, ali sa prostorom za njegovo unapređenje i poboljšanje tačnosti. Parametar preciznosti za „*TRUE*“ klasu uzima veće vrednosti nego za „*FALSE*“ klasu. Drugim rečima, kada model napravi prognozu da novi mereni podatak $PM_{2.5}$ koncentracije neće biti veći od prosečne vrednosti, ima preciznost od 74.6%, dok kada model napravi prognozu da će novi mereni podatak biti veći od prosečne vrednosti njegova preciznost će biti veća sa 79.8%.

Vrednosti F1 mere za obe klase su relativno bliske, što govori o tome da model ima balansiran kompromis između preciznosti i odziva za obe klase. Stopa lažno pozitivnih rezultata prikazuje da model netačno prognozira iznadprosečne vrednosti kvaliteta vazduha u 23.3% vremena kada je stvarna vrednost ispod prosečne, i obrnuto (stopa lažno negativnih rezultata). Statistički paritet za model prikazuje malu pristrastnost ka „*TRUE*“ klasi, odnosno da model ima malo veću verovatnoću prognoziranja novih merenih vrednosti kao iznadprosečnih.

Tabela 4. Evaluacija Random Forest klasifikacionog modela.

	FALSE	**TRUE**	**Prosek/Ukupno**
Broj podataka	802	950	1752
F1 mera	0.756	0.789	0.774
Tačnost	0.774	0.774	0.774
Preciznost	0.746	0.798	0.775
Odziv	0.767	0.78	0.774
Stopa lažno pozitivnih rezultata	0.22	0.233	0.227
Stopa lažno negativnih rezultata	0.233	0.22	0.227
Statistički paritet	0.47	0.53	1

Bitan parametar nakon treniranja i evaluacije modela predstavlja parametar prosečnog smanjenja tačnosti koji u ovom slučaju prikazuje da na vrednosti prognoze iznadprosečnih ili ispodprosečnih vrednosti $PM_{2.5}$ koncentracije najviše utiče parametar koncentracije PM_{10}, nakon čega parametar koncentracije NO_2 i na kraju SO_2.

Drugim rečima, na kvalitet dobijene prognoze najviše doprinose vrednosti koncentracije PM_{10}, a najmanje vrednosti koncentracije SO_2. U velikoj meri se parametar prosečnog smanjenja tačnosti poklapa sa koeficijentom korelacije dobijenim u tabeli 2, gde je prikazano da parametar koncentracije SO_2 ima zanemarljive do slabe korelacije sa ostalim parametrima kvaliteta vazduha prema Spirmanovom koeficijentu korelacije. Sa druge strane, najveću korelaciju parametar $PM_{2.5}$ ima upravo sa parametrom PM_{10}, što u najvećoj meri objašnjava i veliki uticaj parametra PM_{10} na prosečno smanjenje tačnosti. U budućim istraživanjima i primeni Random Forest klasifikacionog modela, moguće je izbaciti parameter SO_2 iz analize zbog njegovog zanemarljivog doprinosa tačnosti. Time bi se, pri analizi velikog broja podataka (na primer istraživanje sa podacima od više godina i parametara), smanjilo računarsko vreme koje je potrebno za analizu.

Zaključak

Kvalitet vazduha predstavlja bitan pokazatelj stanja životne sredine, naročito u urbanim sredinama. Povišene vrednosti zagađujućih materija u vazduhu mogu imati nepovoljne uticaje na respiratorne i kardiovaskularne bolesti kod stanovništva. Poznavanje budućih vrednosti koncentracija zagađujućih materija u vazduhu može biti značajna informacija za ugrožene grupe (decu, stariju populaciju i osobe sa hroničnim bolestima) kao i za celokupno stanovništvo.

U radu je prikazan alternativni postupak primene mašinskog učenja za prognoziranje budućih vrednosti kvaliteta vazduha. Problemu klasifikacije iznadprosečnih vrednosti parametara $PM_{2.5}$ pristupljeno je korišćenjem parametara PM_{10}, SO_2 i NO_2. Rezultati ukazuju da i modeli koji nisu u potpunosti optimizovani mogu dati relativno kvalitetne rezultate. Prikazan Random Forest model ostavlja prostor za dalju optimizaciju. Takođe je utvrđeno da, je moguće i korisno primeniti dodatna istraživanja sa optimizovanim modelima, većim brojem podataka i parametara radi evaluacije prognoze budućih vrednosti kvaliteta vazduha.

Literatura

[1] Taylor, S. J., & Letham, B. (2018). Forecasting at scale. *The American Statistician*, *72*, 37-45.

[2] Zhao, N., Liu, Y., Vanos, J. K., & Cao, G. (2018). Day-of-week and seasonal patterns of $PM_{2.5}$ concentrations over the United States: Time-series analyses using the Prophet procedure. *Atmospheric environment*, *192*, 116-127.

[3] Samal, K. R., Babu, K. S., Das, S. K., & Acharaya, A. (2019). Time series-based air pollution forecasting using SARIMA and Prophet model. *Proceedings of the 2019 international conference on information technology and computer communications*, 80-85.

[4] Ye, Z. (2019). Air pollutants prediction in Shenzhen based on ARIMA and Prophet method. *E3S Web of Conferences*. EDP Sciences.

[5] Shen, J., Valagolam, D., & McCalla, S. (2020). Prophet forecasting model: A machine learning approach to predict the concentration of air pollutants ($PM_{2.5}$, PM_{10}, O_3, NO_2, SO_2, CO) in Seoul, South Korea. *PeerJ*, 8.

[6] Zhoul, L., Chenl, M., & Ni, Q. (2020). A hybrid Prophet-LSTM model for prediction of air quality index. *2020 IEEE Symposium Series on Computational Intelligence,* 595-601, IEEE

[7] Tejasvini, K. N., Amith, G. R., & Shilpa, H. (2020). Air pollution forecasting using multiple time series approach. *Proceedings of the Global AI Congress 2019*, 91-100. Springer Singapore.

[8] Ejohwomu, O. A., Shamsideen Oshodi, O., Oladokun, M., Bukoye, O. T., Emekwuru, N., Sotunbo, A., & Adenuga, O. (2022). Modelling and forecasting temporal $PM_{2.5}$ concentration using ensemble machine learning methods. *Buildings*, *12*, 46.
[9] Breiman, L. (2001). Random forests. *Machine learning*, *45*, 5-32.
[10] Nosek, T., Brkljač, B., Despotović, D., Sečujski, M. & Lončar-Turukalo, T. (2020). *Praktikum iz mašinskog učenja*. Univerzitet u Novom Sadu, Fakultet Tehničkih Nauka, Katedra za telekomunikacije i obradu signala.
[11] Nikolić, M., & Zečević, A. (2019). *Mašinsko učenje*. Beograd: Matematički fakultet.
[12] Schober, P., Boer, C., & Schwarte, L. A. (2018). Correlation coefficients: appropriate use and interpretation. *Anesthesia & analgesia*, *126*, 1763-1768.

MODELOVANJE ATMOSFERSKE DISPERZIJE ZAGAĐUJUĆIH MATERIJA

Radmila Lišanin[1], Čedo Lalović [2]

[1]*Institut za nuklearne nauke Vinča, Mike Petrovića Alasa 12-14 Vinča*

Radmila .lisanin@vin.bg.ac.rs

[2]*Akademija strukovnih studija Kragujevac*

Izvod

Modelovanje disperzije atmosferskih zagađujućih materija igra važnu ulogu u regulatornim i epidemiološkim okvirima. Iako je većina koncepata modelovanja razvijena osamdesetih godina prošlog veka, značajna količina optimizacija i usavršavanja modela disperzije se dogodila od tog vremena. Osim toga, pojavili su se neki potpuno novi modeli kao što je računska dinamika fluida. Nadalje, modeli sledeće generacije kontinuirano poboljšavaju tačnost dobijenih rezultata i njihovu prijemčivost. Ovaj rad daje netehnički pregled mehanizama modelovanja disperzije atmosferskih zagađenja i analizira implementirane tipove modela i njihovu primenu.Ubrzani ekonomski i tehnološki razvoj i povećana potreba za energijom izazvala je nagli porast aerozagađenja na globalnom nivou a naročito u urbanim sredinama. Naglo povećanje aerozagađenja uzrokovalo je povećanu emisiju štetnih gasova, pojavu kiselih kiša uz globalno zagrevanje usled čega je došlo do oštećenja ozona i pojave famozne “ozonske rupe”.

Ključne reči: *disperzija,modelovanje,model,aerozagađenje,emisija,perjanica*

Uvod

Uz dobro uspostavljenu vezu između raznih oblika zagađenja vazduha i pogoršanih zdravstvenih stanja uključujući respiratorna stanja,kardiovaskularne bolesti, rak i druga sistemska stanja, važnost održavanja kvaliteta vazduha nikada nije bio naglašenija. Posebno u svetlu kontinuiranog smanjenja kvaliteta ambijentalnog vazduha u regijama kao što je istočna Azija , modelovanje atmosferskih zagađenja igra vitalnu ulogu u vođenju regulatornih odluka koje se odnose na postojeće stanje i budući kvalitet vazduha.Pored pružanja mogućnosti predviđanja (tj. prognoze) nivoa polutanata u datoj vremenskoj tački [1], modelovanje zagađenja omogućava da se specifični događaji zagađenja prate unazad sve do njihovog nastanka i najverovatnijeg porekla. Među brojnim potencijalnim upotrebama, ovo je posebno važno za donošenje regulatornih odluka ili planiranja, epidemioloških studija kao i u forenzičke svrhe (tj. identifikacija zagađivača odgovornih za uočeno smanjenje kvaliteta vazduha) [2].Praćenje kvaliteta vazduha takođe igra važnu ulogu u omogućavanju industrijama da pokažu svoju usklađenost sa nacionalnim standardima kvaliteta vazduha [9]. Izbor modela disperzije zagađenja predstavlja ključni faktor u tačnosti dobijenih rezultata.Dostupne tehnike modeliranja recenzirali su Daly i Zannetti pre više od deset godina, a nedavno Barratt i Colls i Tiwary. Osim toga, nekoliko nedavnih recenzija fokusiralo se na tehnike modeliranja koje su posebno povezane sa zagađenjem atmosfere uzrokovanim saobraćajem [3]. Ovaj rad ima za cilj da pruži uvId u modeliranje atmosferske disperzije zagađenja u terminologiji dostupnoj neupućenima i da prikaže trenutno dostupne modele. Poseban naglasak dat je modelima i aplikacijama prijavljenim u poslednjih pet godina.

OSNOVE MODELOVANJA DISPERZIJE

Unos podataka

Osnovni inputi modela disperzije zagađenja uključuju izvor(e) emisije i nivoe emisije zagađivača, meteorološke uslove i sve povezane promene, topografiju, kao i sve hemijske procese ako su identifikovani i primenjivi. Raspon mogućih ulaznih podataka za modelovanje dat je u tabeli 1.

Tabela 1. Neki mogući unos podataka za model disperzije zagađenja(Izvor:ecas 2022.sciforum.net)

Karakteristika emisije	Karakteristike izvora	Karakteristike lokacije	Meteorološke karakteristike
Polutanti	Vrsta izvora (tačka, linija, područje, zapremina)	Lokacija (npr.urbana ili ruralna)	Temperatura
Karakteristike polutanta Distribucija izvora	Dimenzije izvora (ako su primenljive) Zapreminske stope emisije	Teren (jednostavan ili složen) Hrapavost površine (z_0)	Brzina vetra Smer vetra
Stopa emisije	Temperature	Interfejsi zemlje i vode (ako iko)	Atmosferska stabilnost/ /turbulencija
	Sadržaj vlage Prisustvo zgrada ili druge infrastrukture	Postojeći nivoi zagađivača	Sunčevo zračenje (posebno važno za modeliranje fotohemije) Oblačnost
			Vlaga

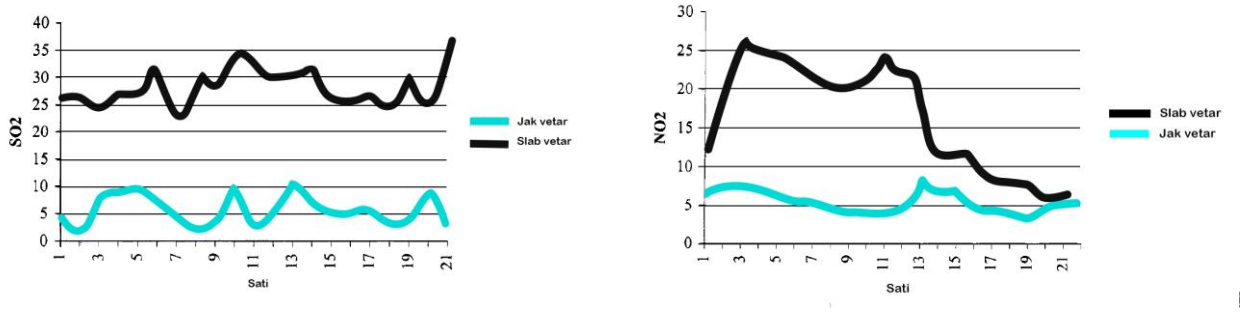
Matrica modela predstavljena tabelom 1. podrazumeva četiri baze podataka: karakteristike emisije, karakteristike izvora, karakteristike lokacije i meteorološke karakteristike. Meteorološki parametri koje treba uzeti u obzir mogu se klasifikovati u dve velike klase: oni koji utiču na disperziju zagađenja i oni koji utiču na hemijske transformacije zagađujućih materija.

Glavni parametri koji utiču na disperziju zagađenja su brzina vetra, smer vetra (ako postoje karakteristični izvori emisije polutanata) i stabilnost atmosfere, koja se može opisati različitim meteorološkim parametrima (odnosno visina mešanja, klasa stabilnosti, vertikalni temperaturni gradijent, solarno zračenje, itd.).Glavni meteorološki parametri koji utiču na transformaciju zagađenja zavise od vrste zagađivača i klase i lokacije zagađivača. Za hemijsko formiranje ozona najvažniji su parametri temperatura, vlažnost vazduha i sunčevo zračenje.

Uticaj vetra

Pri malim brzinama vetra, emitovane zagađujuće materije imaju tendenciju da se akumuliraju u blizini područja izvora i smanjuju se sa povećanjem brzine vetra zbog veće ventilacije. Dobro je poznato da kada ne postoje drugi mehanizmi transformacije zagađenja, odnos brzina vetra - koncentracija zagađujućih materija je inverzan.

Šablon distribucije izvora emisije može poremetiti inverzni oblik odnosa.Očekuje se da će uticaj brzine vetra biti veći u blizini izvora emisije, dok u slučaju udaljenog izvora emisije zagađenja vazduha, povećanje vetra može uzrokovati transport zagađujućih materija do prijemne tačke. Smer vetra utiče na nivoe zagađenja vazduha kada postoji izražen izvor emisije zagađenja vazduha u blizini prijemne tačke.U nastavku su prikazani rezultati kvantitativne procene uticaja vetra na kvalitet vazduha u rečnoj dolini Dunava.[4]



Slika1. Dnevna varijacija $S0_2$ i NO_2 (μ/m3) pri slabom (<3 m/s) i jačem (>3m/s) vetru

Slika1. ilustruje „porast zagađenja vazduha“ za skup $S0_2$ i NO_2 podataka po satu. Vrednosti su prikazane kao funkcija karakteristika vetra na isti način kao što se to radi za ruže vetrova (vrednosti zagađenja vazduha u smeru iz kojeg vetar duva).

KLASE MODELA ATMOSFERSKE DISPERZIJE

Tipovi modela

Modeli koji opisuju disperziju i transport vazdušnih zagađenja u atmosferu mogu se svrstati na osnovu raznih kriterijuma :

<u>Klasifikacija modela prema razmerama :</u>

- modeli lokalnih razmera, do približno 20 km
- modeli srednjih ili mezo razmera , do 100 km
- veliki, regionalni ili kontinentalni modeli , do 5000 km
- globalni modeli.

Sledeća značajna podela modela je na:

- **matematičke,** gde se se atmosferska disperzija opisuje sistemima matematičkih jednačina
- **fizičke**, u kojima se rasprostiranje zagađujućih materija u prostoru simulira u vazdušnim tunelima i hidrauličkim kanalima, po pravilu u smanjenim razmerama, i zatim se na osnovu izmerenih rezultata donosi zaključak kakav bi bio raspored koncentracija u realnim uslovima.

Modeli disperzije zagađujućih materija mogu se klasifikovati na osnovu strukture kao

- *statistički i/ili*
- *deterministički.*

<u>Statistički modeli</u> uključuju modele disperzije zagađenja, kao što su Lagranžovi modeli, koji prate kretanje kontrolne zapremine počevši od izvora do lokacija receptora.Oni često pretpostavljaju idealizovane Gaussove distribucije zagađenja od tačke ispuštanja, pa su koncentracije mikropolutanata raspoređene i u vertikalnom i u horizontalnom smeru od izvora.

Deterministički modeli se koriste kada su fizički, hemijski i drugi procesi dovoljno shvaćeni da budu uključeni da odražavaju kretanje i sudbinu hemikalija.
Jedna vrsta determinističkog modela koji se koristi u proceni zagađenja vazduha je model orjentisan na procese, koji se temelji na opisu fizičko-hemijskih procesa uključenih u zagađenje vazduha, od emisije zagađujućih materija i njihovih prekursora, do difuzije i disperzije unutar atmosfere, transformacije i konačno do taloženja.

Ojlerovi modeli
Ovi modeli pripadaju grupi determinističkih modela koji se baziraju na fundamentalnom matematičkom opisu atmosferskih procesa i svih uzročno – posledičnih veza koje utiču na proces disperzije zagađujućih materija. Ovi modeli imaju striktno matematički pristup modeliranju zagađenja pri čemu je referentni sistem je fiksan, a pravac i brzina vetra imaju vektor određen matematičkim analitičko numeričkih algoritmima koji opisuju fizičko - hemijski aspekt problema. Osnovna jednačina u Ojlerovom modelu disperziji polutanata u vazduhu polazi od jednačine difuzije molekula polutanata. Ova jednačina se modifikuje zbog turbulentnih strujanja u atmosferi.Modifikacija uključuje proceduru osrednjavanje, i tada transportna jednačina, pod predpostavkom da se radi o nestišljivom fluidu ima sledeći oblik:

$$\frac{\partial C}{\partial t}+u\frac{\partial c}{\partial x}+v\frac{\partial C}{\partial y}+w\frac{\partial C}{\partial z}=Dc\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right)-\left(\frac{\partial \dot{u}\dot{C}'}{\partial x}+\frac{\partial v'\dot{C}}{\partial y}+\frac{\partial \dot{w}\dot{C}}{\partial z}\right)+Sc \quad (1)$$

gde su:

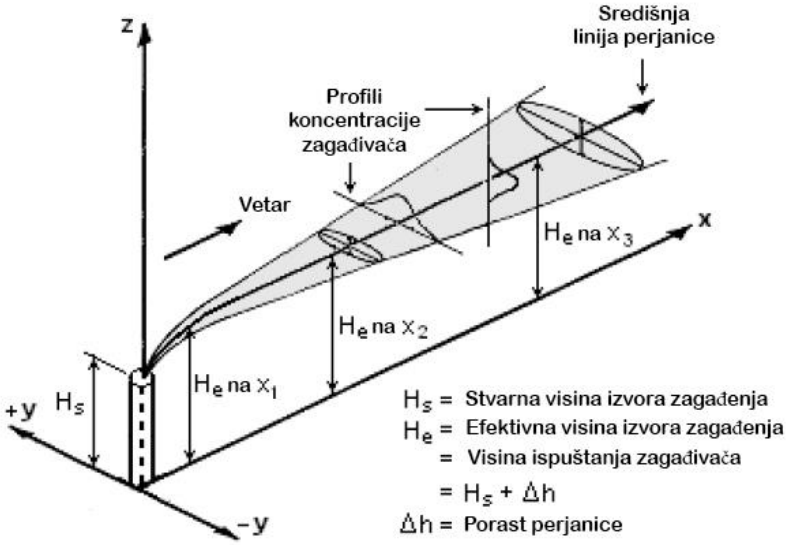
C – prosečna koncentracija polutanta,
u, v, w – prosečne komponente brzine vetra
Dc – Koeficijent molekularne difuzije polutanata
Sc – koeficijent odnosa i interakcija polutanata u atmosferi

Model TAMP
Model zagađenja vazduha (TAPM), koji je razvio CSIRO [5], neobičan je kao model disperzije po tome što može koristiti ili Ojlerovu mrežu ili Lagranžov model čestica za izračunavanje disperzije mikropolutanata.Jedan izuzetan aspekt ovog modela je njegova sposobnost izdvajanja meteoroloških uslova iz sinoptičkih karata (prošlost, sadašnjost ili prognoza).

Model K-teorije Ojlerove varijable
Utvrđeno je da model K-teorije Ojlerove varijable pruža najveću preciznost u poređenju sa modelima kutije, Gausove perjanice i Lagranžovog modela, kada se simulira prisustvo NO_2 i SO_2 koncentracije oksida na više od 17 lokacija [6].

Gausov model
Na osnovu pretpostavke da je širenje oblaka posledica difuzije konstitutivnih polutanata, Gausovi modeli kao tip Ojlerovih modela uzimaju kao osnov da koncentracije zagađenja prate normalnu (Gaussovu) distribuciju i u horizontalnom i u vertikalnom pogledu, kako je utvrđeno eksperimentalnim merenjima širenja oblaka [7].Modeli Gausovog oblaka pretpostavljaju da se mikropolutanti emituju kontinuiranom brzinom, modelirajući zagađenje kao jedan, kontinuirani oblak (Slika 2).Gausova perjanica se tokom vremena širi u dve dimenzije (y i z).

Modeli Gausovog oblaka zahtevaju sledeće pretpostavke: emisija i meteorološki uslovi moraju ostati konstantni, ne dolazi do hemijskih transformacija a brzine vetra su uvek jednake ili veće od 1 m s^{-1} .



Slika 2. Prezentacija Gausovog modela perjanice. Prikaz Miltona Beychoka

Ulazni podaci Gausovog modela uključuju faktore kao što su brzina ispuštanja zagađujućih materija, visina njihovog ispuštanja, brzina vetra (na referentnoj visini; često visina ispuštanja emisija), visina mešanja/inverzije kao i horizontalni i vertikalni faktori disperzije.

Aermod

AERMOD je zamenio ISC model kao preferirani Gausov model perjanice US EPA [Agencija za zaštitu životne sredine [EPA] . Iz unesenih meteoroloških uslova, karakteristika terena i gornjih atmosferskih uslova izračunava se jedno polje vetra i koristi se u simulaciji, dok se teren, nadmorska visina, hrapavost površine i korištenje zemljišta koriste za izračunavanje faktora kao što su turbulencija, klasa stabilnosti i Monin – Dužina Obuhova (kontinuirana mera atmosferske stabilnosti blizu površine) [8]. AERMOD je prijemčiv za prizemne ili povišene izvore, te jednostavne, hrapave i složene terene.

Caline3

CALINE je modifikovani Gausov model oblaka, gde je izvor emisije linija, a ne tačka [9]. Njegova glavna primena je u modeliranju disperzije zagađujućih materija sa puteva; geometrija puta se može menjati umesto da bude ograničena na pravu liniju. CALINE3 predstavlja Gausov model linije koji preporučuje EPA i koji je dizajniran za relativno jednostavan teren .

CAL3QHC i CAL3QHCR

Oba ova modela su bazirana na CALINE3, ali su posebno dizajnirani za određivanje nagomilavanja CO vrućih tačaka (žarišta emisije CO) kao rezultat stagnacije saobraćaja, posebno na raskrsnicama [10]. CAL3QHCR je "rafinirana" verzija CAL3QHC i stoga zahteva veći unos podataka, posebno lokalizovanih meteoroloških podataka. Poslednjih godina, CAL3QHC se primenjuje za epidemiološko proučavanje urođenih kongenitalnih efekata zagađivača iz vozila [68] i procenu širenja CO, NOx i VOC sa raskrsnica u Americi i Indiji.

ISC model

Model ISC (Industrial Source Complex), prethodno je bio odobren model Gausove perjanice od strane Američke agencije za zaštitu okoline (EPA). Nedavne primene ISC modela uključuju modeliranje VOC niz vetar iz petrohemijskog proizvodnog pogona i praćenje brojnih zagađivača (CO, VOC, NOx i PM10) u Evropi a posebno na Italijanskom poljoprivrednom zemljištu.

Lagranžovi modeli

Ovi modeli proučavaju promenu koncentracije u zavisnosti od brzine fluida, turbulencije komponenti vetra (brzine, pravca i smera) i molekularne difuzije. Ovim modelom moguće je uraditi modelovanje nelinearnih hemijskih procesa. Lagranžov model prati kretanje vetra duž trajektorije i pretpostavlja da vetar ima konstantne parametre tokom svoje putanje. Lagranžovi modeli se često koriste za opisivanje dužeg vremenskog perioda, čak i do godinu dana.Disperzija polutanata u vazduhu korišćenjem ovog modela predstavljena je Lagranžovom jednačinom (2) koja je data u sledećem obliku:

$$C(r,t) = \iint_{\infty}^{t} p\left(r,t/\grave{r},\grave{t}\right) Sc\left(\grave{r},\grave{t}\right) d\grave{r}\,d\grave{t} \qquad (2)$$

gde je:

- C (r,t) : srednja koncentracija polutanta u tački r u vremenu t
- p (r,t| r',t'): funkcija gustine verovatnoće koja pokazuje verovatnoću da će se vazduha kretati iz tačke r' u vremenu t' ka receptoru r u vremenu t
- Sc : emisija izvora

Kod Lagranžovog modela referentni sistem prati strujanje vazduha, odnosno pravac i brzinu vetra.Najčešće primenjivani je ,,Gaussian puff"model gde se pretpostavlja da svaki puffer (zagađujući volumen) sledi Gausovu distribuciju dok se kreće niz vetar i širi duž putanje. Puferi su trodimenzionalni 3D elementi koji se šire prostorno u svim dimenzijama (x, y i z) tokom vremena, istovremeno se krećući niz vetar od izvora emisije.

Aftox

Model hemijske disperzije AFTOX (Air Force Toxic) među prvima je kreirao Kunkel[11]. Pretpostavlja se da se četiri Gaussova pufa oslobađaju iz izvora svake minute. AFTOX je ograničen na neutralno isparljive uzgonske gasove, ali je posebno koristan za modelovanje izlivanja tečnosti koja naknadno isparava. AFTOX je nedavno korišten kao osnova za modeliranje istraživanja odnosa između veličine kapi kiše i efikasnosti čišćenja čestica aerosola.

Calpuff

Ovaj model je odobren i potvrđen od strane USEPA kao model atmosferskih emisija velikog dometa (>80 km). Međutim, CALPUFF takođe nalazi upotrebu u simulacijama kratkog dometa sa složenom topografijom površine. Primene ovog modela uključuju modeliranje disperzije mirisa, disperzije različitih zagađivača proizvedenih u industrijskim postrojenjima i proučavanje emisija iz brodogradilišta i luka u zapadnoj Australiji [12]. Jedna od primena koja se posebno ističe bila je modelovanje prisustva teških metala – žive kao opasnih zagađujućih materija u atmosferi.

Modeli računarske dinamike fluida (CFD)

Računarska dinamika fluida **(CFD)** je dobro uspostavljena tehnika modelovanja u inženjerskim disciplinama dugi niz godina [13]. Međutim, tek relativno skoro se počelo sa primenom modelovanja atmosferskih zagađujućih materija na osnovama hidrodinamike fluida. CFD se zasniva na Navier-Stokesovim jednačinama, koje su trodimenzionalne, nestabilne, nelinearne, parcijalno-diferencijalne jednačine koje mogu tačno modelovati protok atmosferskih fluida. Kod ovih modela broj nepoznanica premašuje broj diskretnih jednačina, stoga se koriste različite tehnike za modelovanje nepoznatih parametara turbulencije fluida kako bi se pronašlo rešenje. Langranžov ili Ojlerov okvir je ugrađen u ovaj model kako bi se izračunao transport i disperzija zagađivača kroz atmosferu. U zavisnosti od autentičnosti i rezolucije simulacije, CFD modeli mogu zahtevati veoma velike količine računarske snage.U primeni su tri glavne klase CFD modela: Reynolds-Averaged Navier Stokes (**RANS**), Large Eddy Simulation (**LES**) i Direct Numerical Simulation (**DNS**). Računarska dinamika fluida predstavlja analizu koja obuhvata tok fluida kao i prenos toplote baziran na formiranju simulacija korišćenjem računara.

Sirane

Model SIRANE, koji su razvili Soulhac i dr. [14], posebno je dizajniran za modelovanje raspršivanja zagađivača iz saobraćaja u urbanim područjima. Danas je poznato da je to model glavne ulične mreže o kojem se govori u literaturi. Svaka ulica je modelovana kao kutija, pri čemu se prenos zagađujućih materija odvija duž kutije (tj. duž ulice), između kutija (na raskrsnicama ulica) i između kutija i graničnog sloja atmosfere. Atmosferski uslovi se mogu menjati iz sata u sat, ali se pretpostavlja da su konstantni unutar određenih vremenskih tačaka. Model je potvrđen na osnovu podataka iz aerotunela i podataka o emisiji NO_2 za godinu dana.

DALJI PRAVCI RAZVOJA ANALIZIRANIH MODELA

Osnovna hipoteza ovog istraživanja se odnosi na mogućnost razvoja prijemčivih modela održivog upravljanja atmosferskim mikropolutantima i prisutnim aerozagađenjem**.** U radu su u uvodnom delu izloženi teorijski aspekti modeliranja sa pripadajućim činiocima modela a u bazičnom delu su dati tipovi modela i njihova struktura i primena.Rezultati modelovanja i simulacija prikazanih u tehničkom - baznom delu rada mogu se koristiti i praktično primeniti u sledećim segmentima[15].

- Izrada elaborata o procenu uticaja na životnu sredinu, u kojima je potrebno uraditi prognozu
- uticaja za odredjeni period ili situaciju odnosno predikciju specifičnog scenarija.
- Procena usklađenosti kvaliteta vazduha sa standardima, uredbama i smernicama kvaliteta.

- U urbanističkom planiranju pri projektovanju novih objekata i kreiranju novih industrijskih i urbanih zona
- Analiza i procena rekonstrukcije postojećih objekata na promenu rasprostiranje disperzije zagađujućih materija u životnj sredini.
- Definisanje preporuka za kontrolisanje i upravljanje trenutnim emisijama izvora zagađenja.
- Identifikacija dominantnih izvora zagađenja i njihov uticaj na kvalitet životne sredine i čoveka.
- Kratkoročnim i dugoročnim predviđanjima epizoda zagađenja
- Procena uticaja meteroloških i topografskih parametara okruženja na disperziju polutanata.
- Specifičan doprinos kreiranju simulacija i modelovanja u odnosu na monitoring ogleda se u
- smanjenju troškovi koji nastaju tokom klasičnog monitoringa životne sredine.
- Vreme koje je potrebno utrošiti za modelovanje određenog scenarija je mnogostruko kraće od vremena koje je potrebno da se izvrši monitoring i obrade podaci, pogotovo ako se radi o dugoročnom predviđanja u trajanju od nekoliko meseci ili godina.
- Softveri koji se koriste za simulaciju životne sredine bazirani su na principu mehanike fluida i na principima statističkih metoda, odnosno raspodela.
- Softveri bazirani na principu mehanike fluida imaju mogućnost kreiranja simulacija i vazduha i vode i kombinaciji ove dve faze.
- Softveri bazirani na statističkim metodama se koriste za formiranje simulacija rasprostiranja polutanata u vazduhu.

Zaključak

Nivoi zagađenja vazduha zavise od mnogih faktora a dva najvažnija faktora su izvori emisije i vremenski uslovi.Većina potvđenih studija su identifikovale brzinu i smer vetra i sunčevo zračenje kao važne meteorološke parametre u objašnjavanju varijacija koncentracije zagađujućih materija.Modeli disperzije atmosferskih zagađujućih materija odigrali su ogromnu ulogu u postavljanju i regulaciji nivoa atmosferskih emisija i verovatno su odigrali vitalnu ulogu u poboljšanju kvaliteta vazduha i životne sredine uopšte. Sa novim aplikacijama i modelima koji se izveštavaju i verifikuju na sedmičnoj bazi kreatori modela emisija mikropolutanata suočavaju se sa zbunjujućim nizom modela za izbor. Međutim, potrebno je osnovno razumevanje mehanizama koji stoje iza svakog modela i prednosti i ograničenja svakog od njih i pomoći u vođenju oko ovog izbora. Posebno s napretkom u kompjuterskoj procesorskoj moći i sposobnostima simulacije, rezultati dobijeni modelima disperzije atmosferskih mikropolutanata su detaljnijiji i precizniji nego ikada pre. Nadamo se da će državna regulatorna tela moći iskoristiti ovu tačnost na način da se kvalitet vazduha u svetu nastavi poboljšavati u narednim godinama.

Literatura

[1] Forsyth, T. (2014). Public concerns about transboundary haze: A comparison of Indonesia, Singapore, and Malaysia. *Global Environmental Change* 25, 76–86
[2] Squizzato, S.; Masiol, M. (2015). Application of meteorology-based methods to determine local and external contributions to particulate matter pollution: A case study in Venice (Italy). *Atmospheric Environment* 119, 69–81.
[3] Forehead, H.; Huynh, N. (2018). Review of modelling air pollution from traffic at street-level-The state of the science. *Environmental Pollution* 2018, 241, 775–786.
[4]Republic Agency for Environmental Protection, State of Air Quality in the Republic of Serbia for 2021, Measuring station Pancevo
[5] Hurley, P.J.; Edwards, M.; Physick, W.L.; Luhar, A.K. (2005). TAPM V3-model description and verification. Clean Air Environ. Qual. 39, 32.
[6] Gronwald, F.; Chang, S.-Y. (2018). Evaluation of the Precision and Accuracy of Multiple Air Dispersion Models. J. Atmos. Pollut.6,1–11.
[7] Nieuwstadt, F.; van Dop, H. (1982). Atmospheric Turbulence and Air Pollution Modeling; D. Reidel Publishing Company: Dordrecht, The Netherlands, 1982; p. 358.
[8] Daly, A.; Zannetti,P. (2007). Air pollution modeling–An overview. In Ambient Air Pollution; Zannetti,P., Al-Ajmi, D.,Al-Rashied, S., Eds.; The Enviro Comp Institute: Half Moon Bay, CA,USA,pp. 15–28.
[9] Benson, P.E. (1992). A review of the development and application of the CALINE3 and 4 models. Atmos. Environment. Part B. Urban Atmos. 26, 379–390.
[10] EPA. Air Quality Dispersion Modeling-Preferred and Recommended Models
[11] Kunkel, B. (1988). User's Guide for the Air Force Toxic Chemical Dispersion Model (AFTOX); Interim report,October 1985–December 1987; Air Force Geophysics Lab: Hanscom Air Force Base,MA, USA.
[12] Formentin, G. (2017). Estimating the Dispersion of Shipping Emissions from Fremantle Port, Western Australia; Murdoch University: Perth, Australia.
[13] Brown, M.J., Gowardhan, A.A., Nelson, M.A., Williams, M.D. (2013). Pardyjak, E.R. QUIC transport and dispersion modelling of two releases from the Joint Urban 2003 field experiment. *International Journal of Environment and Pollution* 52, 263–287
[14] Soulhac, L., Nguyen, C.V., Volta, P., Salizzoni, P. (2017). The model SIRANE for atmospheric urban pollutant dispersion. PART III: Validation against NO_2 yearly concentration measurements in a large urban agglomeration. *Atmospheric Environment* 167, 377–3
[15] Antanasijević, D. Z., Ristić, M. Đ., Perić-Grujić, A. A., Pocajt, V. V. (2013). Forecasting human exposure to PM10 at the national level using Artificial Neural Network approach, *Journal of Chemometrics*, Vol. 27, 170-177.

PROCENA RIZIKA TOKOM IZMULJIVANJA I DEPONOVANJA SEDIMENTA U AP VOJVODINI

Miloš Dubovina[1*], Dejan Krčmar [1], Božo Dalmacija [1], Đurđa Kerkez [1], Jasmina Nikić [1], Nataša Dudaković [1], Jasmina Agbaba [1]

*[1]Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, milos.dubovina@dh.uns.ac.rs**

Izvod

U ovom radu ispitana je procena rizika tokom redovnih aktivnosti izmuljivanja i deponovanja sedimenta u AP Vojvodini. Kvalitet sedimenta, na većini istražnih lokacija, okarakterisan je neznatno zagađenim dok pojedine deonice DTD kanala pokazuju trend povećanih koncentracija Ni i Cu. Indeks geo-akumulacije (I_{geo}) karakteriše dominantno prirodnu zastupljenost Ni u sedimentu, dok poreklo metala Cu i Hg sugeriše na antropogene izvore. Promene fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda, nastale usled aktivnosti izmuljivanja odnosno destabilizacije sedimenta nisu ukazale na značajan rizik od remobilizacije metala u površinskoj vodi, osim oscilacija sadržaja Fe i Mn na pojedinim istraživačkim lokalitetima. U završnoj fazi monitoringa nivo rizika od deponovanog sedimenta u životnoj sredini okarakterisan je niskim rizikom na većini istražnih lokacija, dok na dve deponije rizik je klasifikovan kao umeren.

Ključne reči: monitoring sedimenta, teški metali, remobilizacija metala, izmuljivanje i deponovanje sedimenta

Uvod

Izmuljivanje (uklanjanje) sedimenta predstavlja aktivnost koja se sprovodi u okviru redovnog održavanja vodenih tokova u cilju smanjenja rizika od poplava i održavanja plovnih puteva. Kada se proceni da postoji značajna degradacija akvatičnog sistema kao posledica akumulacije zagađenog sedimenta, neophodno je izmuljiti odnosno ukloniti akumulirani nanos [1,2,3]. Fizičko-hemijske promene prouzrokovane mehaničkim uticajem poput izmuljivanja sedimenta predstavljaju promene uslova okoline koje mogu izazvati oslobađanje metalnih jona u pornu vodu, povećavajući tako njihovu bioraspoloživost i ekotoksikološki rizik. Ovakva pojava u sistemu sediment/voda ukazuje da kontaminirani sedimenti mogu predstavljati sekundarni izvor zagađenja akvatičnih ekosistema [4,5,6]. Prvi korak u okviru procesa sanacije zagađenih lokaliteta jeste procena rizika životne sredine. Fizičko-hemijska karakterizacija sedimenta predstavlja važan korak u donošenju adekvatnih odluka kako i na koji način postupati sa zagađenim sedimentom tokom aktivnosti izmuljivanja. Tehnologija izmuljivanja i krajnjeg deponovanja sedimenta, mora u sebi da sadrži princip imobilizacije i onemogućavanja širenja zagađujućih materija u životnu sredinu [7].

Cilj ovog rada je bio da se istraživačkim monitoringom razmotri procena rizika tokom redovnih aktivnosti izmuljivanja i deponovanja sedimenta na više istražnih lokacija širom AP Vojvodine. Fizičko-hemijskom karakterizacijom sedimenta pre i nakon njegove dislokacije razmotreni su nivoi rizika, a kroz monitoring površinskih voda nizvodno od aktivnosti izmuljivanja ispitan je rizik od remobilizacije metala i degradacije akvatičnog ekosistema.

Eksperimentalni deo

U periodu od 2014. do 2019. godine, razmotrena je procena rizika tokom aktivnosti izmuljivanja i deponovanja sedimenta, na više istražnih lokacija širom AP Vojvodine. U tu svrhu praćen je kvalitet površinskih voda i sedimenta na jedanaest istražnih lokacija koje su prikazane na slici 1., a to su: 1-DTD Prigrevica-Bezdan (Bezdan), 2-Stari Begej (Jankov most), 3-Begej (Zrenjanin), 4-DTD Banatska Palanka-Novi Bečej (B. Dubica), 5-DTD Vrbas-Bezdan (Kula), 6-DTD Vrbas-Bezdan (Kula-Crvenka), 7-DTD Vrbas-Bezdan (uzvodno od ustave Vrbas), 8-DTD Vrbas-Bezdan (Crvenka), 9-DTD Vrbas-Bezdan (Sivac-Crvenka), 10-DTD Bečej-Bogojevo (Srbobran), 11-DTD Bečej-Bogojevo (Bogojevo).

Slika 1. Istražne lokacije izmuljivanja i deponovanja sedimenta na području AP Vojvodine

Za uzorkovanje neporemećenog sedimenta, na dubini od 0 do 50 cm, korišćen je "Eijkelkamp core sampler" prema standardnoj metodi SRPS ISO 5667–12:1995 [8]. Na osnovu uputstva za uzimanje uzoraka iz prirodnih i veštačkih jezera SRPS ISO 5667-4:2019 [9] i smernica za uzimanje uzoraka iz reka i potoka SRPS ISO 5667-6:2017 [10] sakupljani su površinski uzorci vode. Prema standarnoj metodi SRPS ISO 5667-3 2018 [11], svi uzorci su skladišteni i transportovani u laboratoriju na temperaturi od 4 °C do momenta pripreme uzorka za analizu.

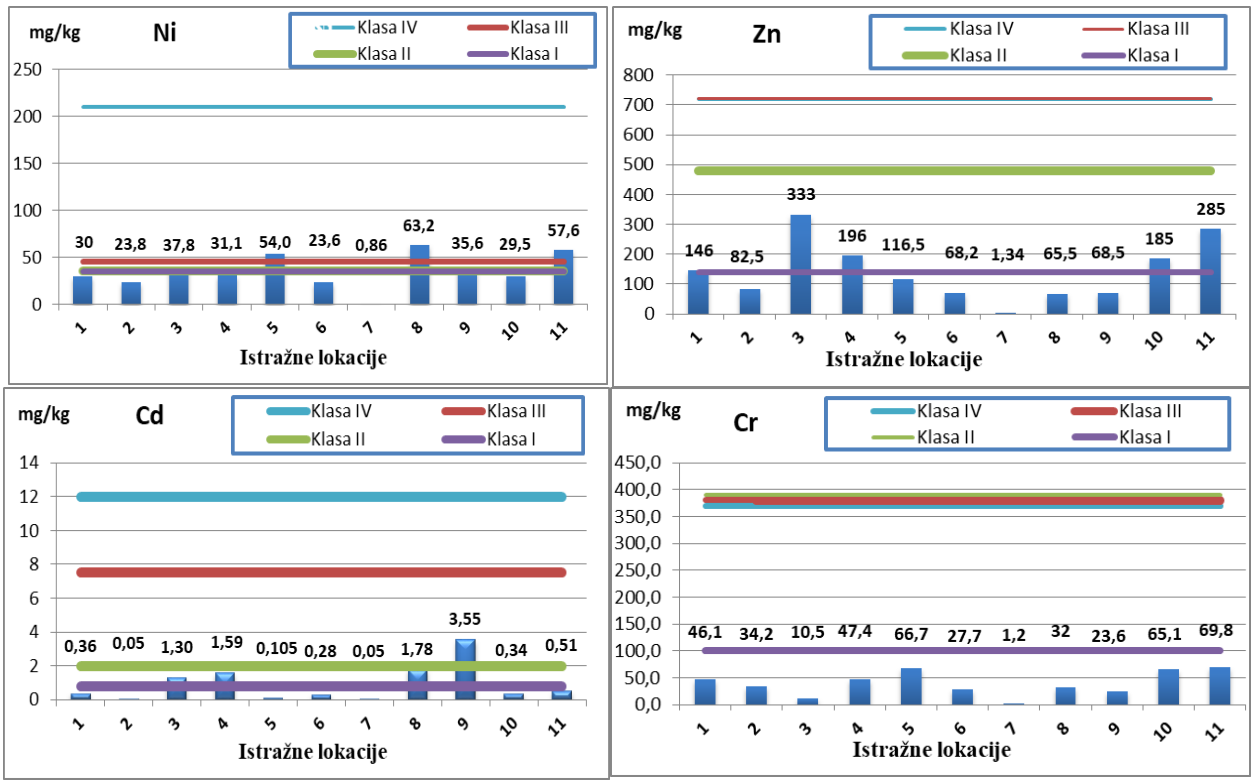
Fizičko-hemijske analize sedimenata i površinskih voda

Sadržaj suve materije, vlage i organske materije u sedimentu analiziran je prema standarnoj metodi SRPS EN 12880:2007 [12]. Raspodela čestica prema veličini (granulometrijski sastav) odredjena je prema standarnoj metodi ISO 11277:2009 [13]. Za određivanje pseudo-ukupnog sadržaja metala u uzorcima sedimenta korišćena je metoda EPA 3051a [14]. Pseudo-ukupni sadržaj određen je nakon odmeravanja 0,500 g uzorka koji je tretiran sa carskom vodom (HCl+HNO3, 3:1) i nakon mikrotalasne digestije profiltriran kroz filter hartiju. Rezultati pseudo ukupnog sadržaja metala u sedimentu upoređeni su sa nacionalnim regulatornim vrednostima zasnovanim na holandskoj klasifikaciji sedimenta [15]. Poreklo metala i nivo ekološkog rizika ispitan je primenom indeksa geo-akumulacije (I_{geo}) [16,17] i ekološkog rizika (RI) [18].

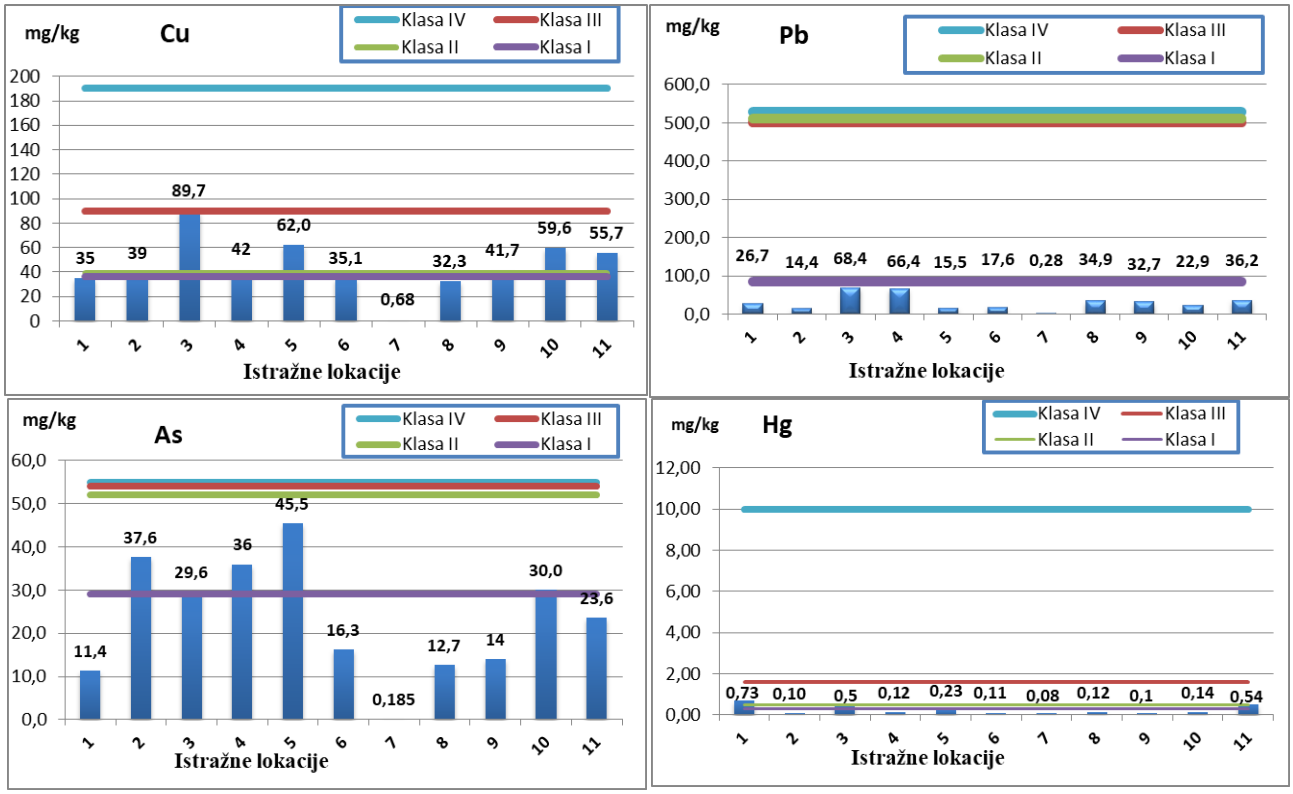
Parametri od interesa u površinskoj vodi i primenjene metode za analazu istih su: rastvoreni kiseonik-SRPS EN 25814:2009 [19], gvožđe i mangan-EPA7000b [20].

Rezultati i diskusija

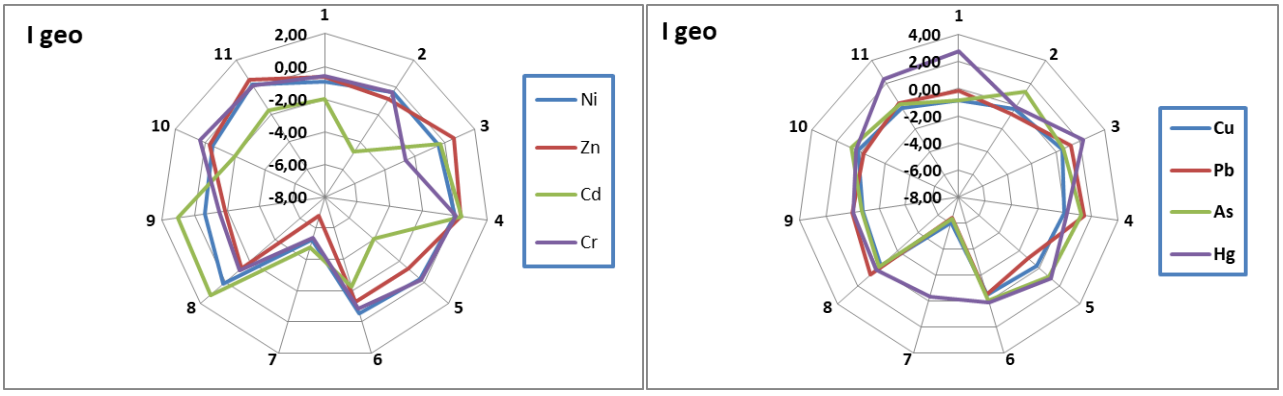
Kroz istraživački monitoring ispitan je kavalitet sedimenta pre izmuljivanja i nakon deponovanja u životnu sredinu, a karakterizacijom površinskih voda razmotreni su rizici od potencijalne remobilizacije metala. Prema propisanim graničnim vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta pri njegovom izmuljivanju iz vodotoka [15], sediment je klasifikovan na četri klase. Svaka od pomnutih klasa definiše nivo zagađenosti i ukazuje na smernice kako postupati sa izmuljenim sedimentom. Na slikama 3. i 4. predstavljene su prosečne koncentracije metala detektovane u sedimentu na istražnim deonicama u AP Vojvodini, kao i klasifikaciona kategorija koja karakteriše sediment za svaki istražni lokalitet. Indeksom geo-akmulacije (I_{geo}) i ekološkim rizikom (RI), slike 4. i 5., okarakterisani su prirodni/antropogeni izvori metala kao i nivo ekološkog rizika na osnovu sume detektovanih metala u sedimentu [21] .



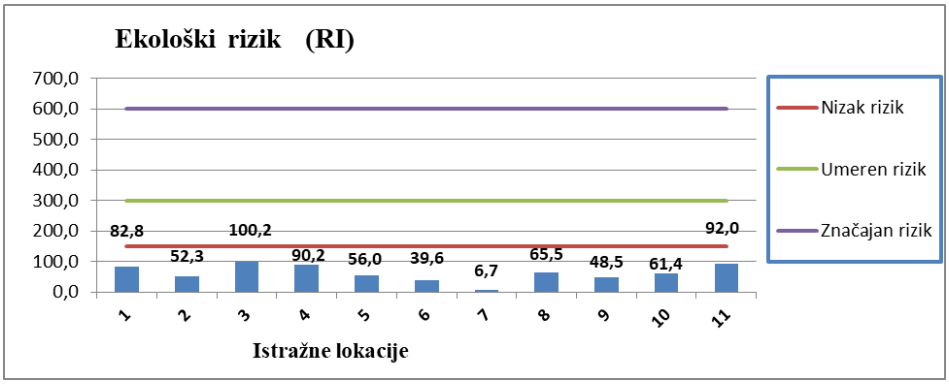
Slika 2. Klasifikacija sedimenta na osnovu prosečnih koncentracija metala Ni, Cd, Zn i Cr za jedanaest istražnih lokacija



Slika 3. Klasifikacija sedimenta na osnovu prosečnih koncentracija metala Cu,Pb, As i Hg za jedanaest istražnih lokacija



Slika 4. Indeks geo-akumulacije(I_{geo}) za jedanaest istražnih lokacija



Slika 5. Indeks ekološkog rizika (RI) za jedanest istražnih lokacija

Klasifikacija sedimenta, na većini istražnih lokacija ukazuje na I i II klasu, što sediment karakteriše neznatno zagađenim i njegova dislokacija je moguća bez posebnih mera zaštite u pojasu širine do 20 metara u okolini vodotoka [15]. Odstupanja od II klase, zastupljena su na deonicama kanala DTD Vrbas-Bezdan (lokacija 5 i 8) i DTD Bečej-Bogojevo (lokacija 11). Na pomenutim deonicama, detektovane su povišene koncentracije Ni sa prosečnim vrednostima od 54,03 mg/kg (lokacija 5), 63,2 mg/kg (lokacija 8) i 57,6 mg/kg (lokacija 11) (slika 2), što poređenjem sa propisanim graničnim vrednostima ukazuje na zagađen sediment. Takođe visoke vrednosti Ni u sedimentu mogu biti posledica nekontrolisane primene veštačkih đubriva sa okolnih poljoprivrednih zemljišta [22]. Razmatrajući poreklo Ni primenom indeksa geo-akumulacije (slika 4), rezultati su pokazali drugačiji trend odnosno detekcija visokih koncentracije pomenutog metala pokazuje dominantno prirodno poreklo u sedimentu. Na Begeju kod Zrenjanina (lokacija 3) detektovana je povišena koncentracija Cu (89,7 mg/kg) (slika 3), međutim na osnovu nacionalne uredbe [15] sediment je klasifikovan u II klasu dok je indeks geo-akumulacije sugerisao na umereno zagađenje. Ispuštanje neprečišćenih komunalnih i industrijskih otpadnih voda u recipijent karakteristično je za ovo područije, pa shodno tome povišen sadržaj Cu moguć je upravo iz pomenutih izvora [23]. U odnosu na zakonsku uredbu R. Srbije [15], indeks geo-akumulacije je na nekoliko lokacija ukazao na potencijalne antropogene uticaje Hg, što sediment karakteriše umereno do jako zagađenim. Difuzno zagađenje uključujući poljoprivredu, taloženje zagađivača iz vazduha i površinsko spiranje mogu biti neki od potencijalnih izvora žive u sedimentu [24]. Takođe nakon poplava zemljišta i vegetacije moguće je oslobađanje žive u vodene tokove [25]. Razmatrajući ukupan ekološki rizik po životnu sredinu (RI), na osnovu sume metala u sedimentu (slika 5), sve istražne lokacije karakterišu nizak rizik (<150) sa vrednostima od 6,73 do 100.

Tokom faze izmuljivanja dolazi do destabilizacije i ponovne suspenzije sedimenta, što utiče na promenu fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment/voda [26]. Usled pomenutih aktivnosti povećava se rizik po akvatični ekosistem od potencijalne remobilizacije metala pa shodno tome u ovoj fazi istraživanja praćen je sadržaj metala u površinskoj vodi nizvodno od izmuljivanja, a ostvareni rezultati odnosno značajne promene pojedinih metala su prikazane u tabeli 1.

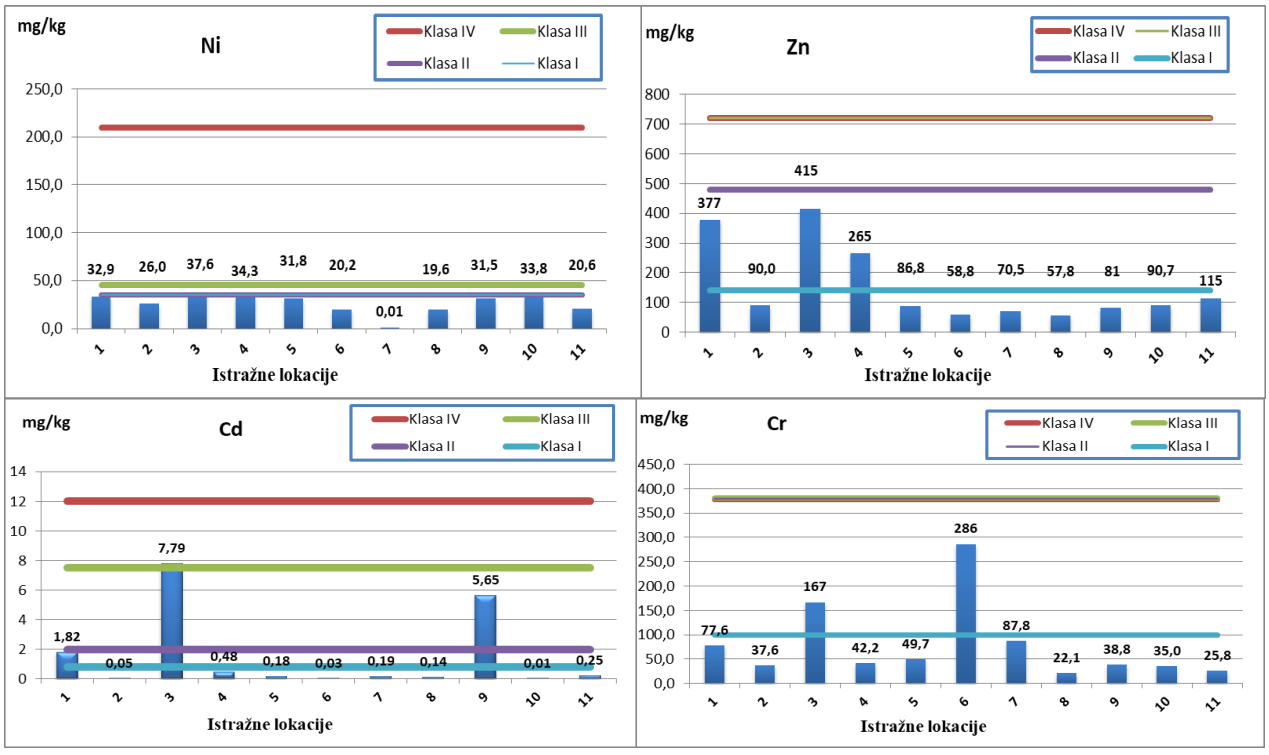
Tabela 1. Sadražaj Fe,Mn i rastvorenog kiseonika u površinskoj vodi na istražnim lokacijama nizvodno od izmuljivanja

Istražne lokacije (od 1 do 6) i klase površinske vode (K)													
Parametri	Jed. mere	1	K	2	K	3	K	4	K	5	K	6	K
Rastvoreni kiseonik	mg/l	5,50	IV	4,20	IV	3,90	V	8,45	II	3,95	III	3,60	V
Fe	mg/l	<0,07	I	**0,756**	III	**0,62**	III	0,206	II	<0,14	II	< 0,1	II
Mn	mg/l	0,063	II	0,135	II	0,09	II	**0,261**	III	0,091	II	0,044	II
Istražne lokacije (od 7 do 11) i klase površinske vode (K)													
Parametri	Jed. mere	7	K	8	K	9	K	10	K	11		K	
Rastvoreni kiseonik	mg/l	4,08	IV	3,12	V	3,30	V	5,60	II	4,58		II	
Fe	mg/l	0,104	II	**1,45**	IV	**1,26**	IV	**0,957**	III	**0,714**		III	
Mn	mg/l	**0,122**	III	**0,153**	V	**0,264**	III	0,045	II	0,099		II	

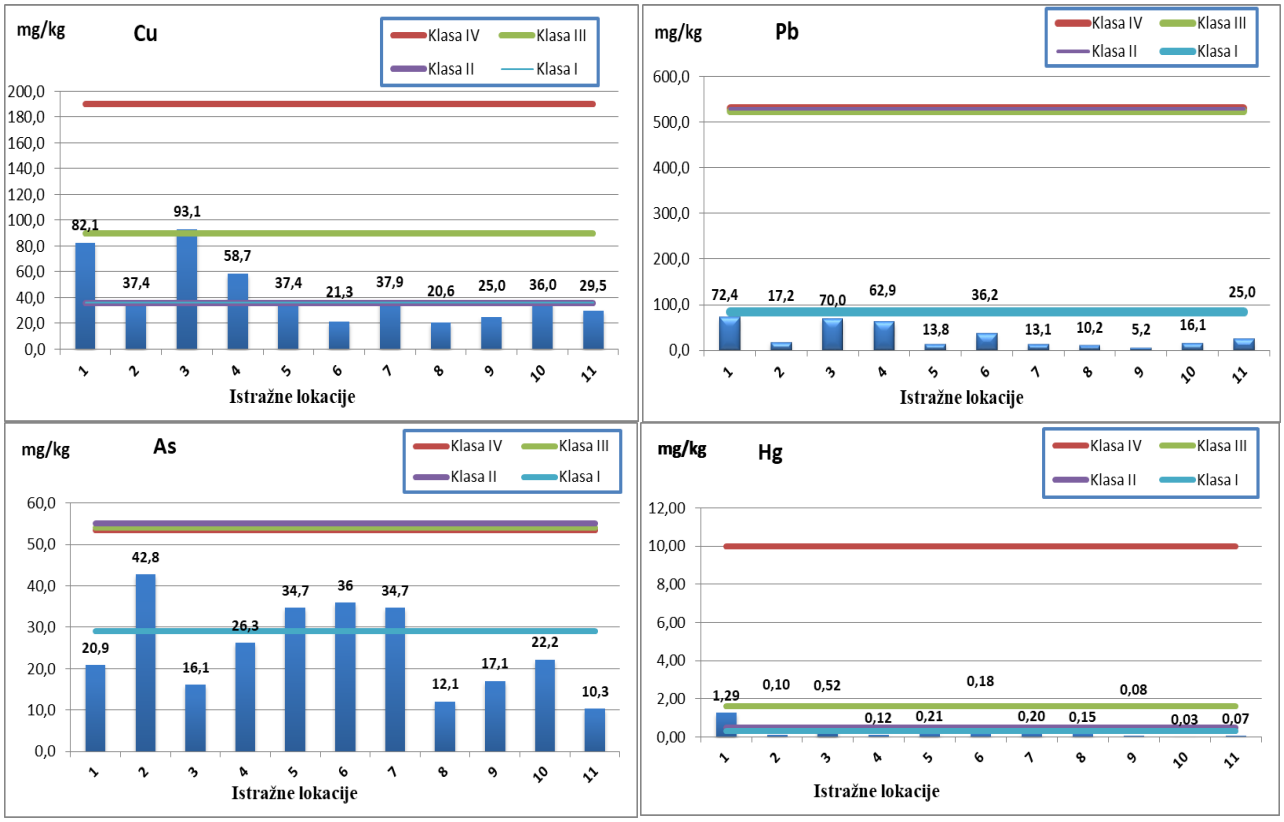
Značajan rizik od remobilizacije metala nije detektovan, osim povremenih oscilacija u koncentracijama Fe i Mn na pojedinim istraživačkim lokacijama. Zajednička karakteristika svih istražnih deonica izmuljivanja, je nizak rastvoreni kiseonik sa klasifikacijom vode od II do V klase.

Generalno produkcija metala Fe i Mn prouzrokovana promenom fizičko-hemijskih uslova u sistemu sediment voda, ukazuje na evidentno smanjenje rastvorenog kiseonika usled čega dolazi do rastvaranja redukovanih oblika Fe i Mn [27]. Oksidacija rastvorenih oblika pomenutih metala odigrava se u gornjem delu vodenog stuba pod dejstvom kiseonika ili drugih oksidanata. Kao rezultat, nastaju oksidirani oblici metala u obliku čestica. Teški metali tonu prema dole usled gravitacije, a zatim se redukuju u anoksičnoj zoni. Reduktivno rastvaranje hidratisanih oksida Fe (III) i Mn (III, IV) kontroliše snabdevanje rastvorenih i redukovanih oblika metala u anoksičnoj zoni. Redoks ciklusi metala su vertikalno strukturirani tako da u gornjem delu vodenog stuba dominira proces oksidacije, dok na većim dubinama dominira proces redukcije Fe (III) i Mn (III, IV) oksida [28].

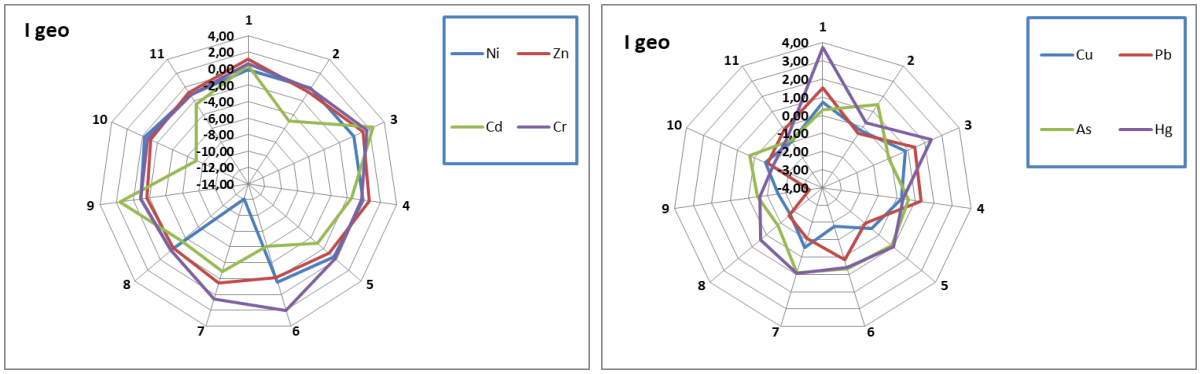
U trećoj fazi istraživanja ispitan je kvalitet deponovanog sedimenta i razmotren rizik kroz karakterizaciju istražnih deponija širom AP Vojvodine. Klasifikacija deponovanog sedimenta na osnovu prosečnih koncentracija metala prikazana je na slikama 6. i 7., a nivo rizika razmotren indeksom geo-akumilacije (slika 8) i indeksom ekološkog rizika (slika 9).



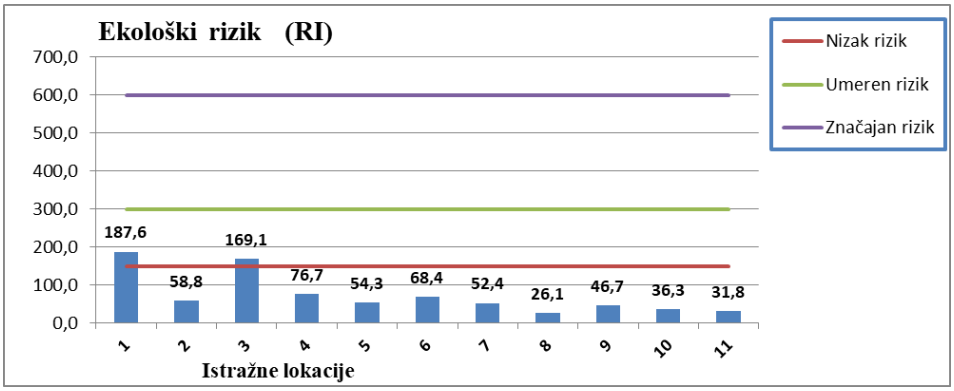
Slika 6. Klasifikacija sedimenta na osnovu prosečnih koncentracija metala Ni, Cd, Zn i Cr za jedanaest istražnih deponija



Slika 7. Klasifikacija sedimenta na osnovu prosečnih koncentracija metala Cu, Pb, As i Hg za jedanaest istražnih deponija



Slika 8. Indeks geo-akumulacije(I_{geo}) za jedanaest istražnih deponija



Slika 9. Indeks ekološkog rizika (RI) za jedanest istražnih deponija

Na osnovu upoređenih koncentracija metala u deponovanom sedimentu sa propisanim graničnim vrednostima uredbe R. Srbije [15], konstantovano je da na većini istražnih deponija (deset profila) kvalitet sedimenta ukazuje na I i II klasifikacionu kategoriju, pa je njegovo odlaganje bezbedno po životnu sredinu bez posebnih mera zaštite. Značajno odstupanje od propisanih graničnih vrednosti zapaža se na Begeju kod Zrenjanina (lokacija 3) gde su koncentracije Cd (7,79 mg/kg) povišene, pa shodno tome sediment je okarakterisan III klasom što ga kategoriše zagađenim. Na pomenutom lokalitetu, karakterizacija sedimenta pre aktivnosti izmuljivanja nije ukazivala na kontaminaciju Cd, što može takođe da se objasni i mogućim opterćenjem okolnog zemljišta, usled intenzivne primene veštačkog đubriva u poljoprivredne svrhe u ovom regionu [29,30]. Nivo rizika od visoke koncentracije Cd, razmotren indeksom geo-akumulacije, takođe potvrđuje visok rizik (I_{geo}= 2,51) što sugeriše na dominantan antropogeni uticaj i sediment karakteriše umereno do jako zagađenim. Na svim ostalim deponijama prosečne vrednosti indeksa geo-akumulacije kretale su se u opsegu od -2,46 do 0,67 usled čega je sediment klasifikovan nezagađenim. Indeks ekološkog rizika (RI) pokazuje nizak rizik na većini istražnih deponija, osim na kanalima DTD Prigrevica-Bezdan (Bezdan, lokacija 1) i Begej (Zrenjanin, lokacija 3) gde je nivo rizika okarakterisan umerim sa vrednostima od 169,07 do 187,6.

Zaključak

U ovom istraživanju razmotrena je procena rizika tokom redovnih aktivnosti održavanja plovnih puteva što uključuje izmuljivanje i deponovanje sedimenta u AP Vojvodini. U prvoj fazi monitoringa, kvalitet sedimenta na većini istražnih lokacija, klasifikovan je u I i II klasu, i time sediment klasifikovan neznatno zagađenim. Na pojedinim deonicama istražnih kanala, sediment je okarakterisan zagađenim na osnovu povišenih koncentracija metala Ni i Cu u odnosu na granične vrednosti definisane prema zakonskoj uredbi R.Srbije. Razmatranjem rizika primenom indeksa geo-akumulacije, Ni pokazuje prirodnu zastupljenost u sedimentu, dok koncentracije Cu i Hg ukazuju na potencijalne antropogene izvore. Indeks ekološkog rizika je pokazao niske rizike za sve istražne lokacije. Promenom fizičko-hemisjkih uslova u sistemu sediment/voda, tokom izmuljivanja sedimenta, nisu zapaženi značajni rizici u promeni kvaliteta vode. Na pojedinim lokacijama utvrdjene su oscilacije u koncentracijama Fe i Mn u vodi, medjutim ove promene nisu ukazale na visok rizik od potencijalne degradacije akvatičnog ekosistema. U završnoj fazi monitoringa ispitan je kvalitet izmuljenog sedimenta na jedanest istražnih deponija. Na osnovu zakonske uredbe R. Srbije na svim deponijama sediment je okarakterisan nezagadjenim, osim na kanalu Begej gde je detkotovan nešto viši sadržaj Cd, što su potvrdili i ostali primenjeni indeksi za procenu rizika. Medjutim visoke vrednosti Cd, dominantno su zastupljene u zemljištu na ovom području.

Zahvalnica

Istraživanja je finansiralo Ministarstvo nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije (Ev.br. 451-03-47/2023-01/200125)

Literatura

[1] Orosz, L. and Bierbauer, A. (1994). Extraction and processing of sandy aggregate - to form dry and/or wet concrete mixes, p. HU003275.
[2] Blazquez, C., Adams, T., Keillor, P. (2001). Optimization of mechanical dredging operations for sediment remediation. *Journal of Waterway, Port, Coastal, and Ocean Engineering*, 127, 299–307.
[3] Sheehan, C., Harrington, J., Murphy, J.D. (2010). An environmental and economic assessment of topsoil production from dredge material. *Resources, Conservation & Recycling*, 55, 209–20.
[4] Zoumis, T., Schimdt, A., Grigorova, L. and Calmano, W., (2001). Contaminants in sediments: remobilisation and demobilisation. *Science of the Total Environment*, 266, 195-202.
[5] Alonso Castillo, M.L., Sanchez Trujillo, I., Vereda Alonso, E., Garcia de Torres, A., Cano Pavon, JM., (2013). Bioavailability of heavy metals in water and sediments from a typical Mediterranean Bay (Malaga Bay, Region of Andalucia, Southern Spain). *Marine Pollution Bulletin*, 76, 427-34.
[6] Xu, D., Gao, B., Gao, L., Zhou, H., Zhao, X. and Yin, S., (2016). Characteristics of cadmium remobilization in tributary sediments in Three Gorges Reservoir using chemical sequential extraction and DGT technology. *Environmental Pollution*, 218, 1094-1101.
[7] Dalmacija, B., Tričković, J., Rončević, S., Krčmar, D., Vukov, D., (2011). Metodologija izmuljivanja, deponovanja i remedijacije sedimenta, Priordno-matematički fakultet, Novi Sad.
[8] SRPS ISO 5667-12:1995 Water quality-Sampling-Part 12: Guidance on sampling of bottom sediments.
[9] SRPS ISO 5667-4:2019 Water quality-Sampling-Part 4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made.
[10] SRPS EN ISO 5667-6:2017 Water quality-Sampling-Part 6: Guidance on sampling of rivers and streams.
[11] SRPS EN ISO 5667-3:2018 Water quality-Sampling-Part 3: Preservation and handling of water samples.
[12] SRPS EN 12880: 2007 Karakterizacija mulja-određivanje suvog ostatka i sadržaja vode.
[13] ISO 11277:2009 Soil quality-Determination of particle size distribution in mineral soil material-Method by sieving and sedimentation.
[14] EPA (U.S. Environmental Protection Agency) Method 3051A – Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils, and Oils (2007).
[15] Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodamai sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS., br. 50/2012.
[16] Müller, G., (1979). Schwermetalle in den sedimenten des Rheins- Veränderungen seitt 1971, 79, 778-783.
[17] Förstner, U., Ahalf, W., Calmano, W., Kersten, M., (1990). Sediment criteria development contributions from environmental geochemistry to water quality management. In: Heling, D., Rothe, P., Förstner, U., Stoffers, P. (Eds.), Sediments and Environmental Geochemistry: Selected Aspects and Case Histories, Springer-Verlag, Berlin Hidelberg: 311-338.
[18] Hakanson, L., (1980). An ecological risk index for aquatic pollution control.a sedimentological approach. *Water Research*, 14, 975-1001, 10.1016/0043-1354(80)90143-8.
[19] SRPS EN 25814:2009 Water quality-Determination of dissolved oxygen - Electrotechnical probe method.
[20] EPA 7000b Flame Atomic Absorption Spectrophotometry

[21] Grba, N., Krčmar, D., Kragulj-Isakovski, M., Molnar-Jazić, J., Maletić, S., Pešić, V., Dalmacija, B. (2016). Priority substances in sediments of the "Carska Bara" special nature reserve, a natural scientific research area on the UNESCO list. *Journal of Environmental Management*, 182, 149-159, ISSN 0301-4797.
[22] Chen,X., Lu X. (2018). Contamination characteristics and source apportionment of heavy metals in topsoil from an area in Xi'an city. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 151, 153-160.
[23] Fukunaga, A., Anderson, M.J. (2011). Bioaccumulation of copper, lead and zinc by the bivalves Macomona liliana and Austrovenus stutchburyi, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology,* 396, 244-252. 10.1016/j.jembe.2010.10.029.
[24] Ouyang W., Hao X., Wang L., Xu Y., Tysklind M., Gao X., Lin C. (2019). Watershed Diffuse Pollution Dynamics and Response to Land Development Assessment with Riverine Sediments, *Science of the Total Environment* 659, 283–292.
[25] Tremblay A., Lucotte M., Schetagne R. (1998). Total Mercury and Methylmercury Accumulation in Zooplankton of Hydroelectric Reservoirs in Northern Quebec (Canada), *Science of the Total Environment,* 213, 307–315.
[26] Förstner U, Apitz, S.E. (2007). Sediment remediation: US focus on capping and monitored natural recovery, *Journal of Soils and Sediments,* 7(6), 351–8.
[27] Zhang, J.Z. and Millero, F.J. (1993). The chemistry of the anoxic waters in the Cariaco Trench, *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers* 40(5), 1023-1041.
[28] Pakhomova, S.V., Hall, P.O.J., Kononets, M.Y., Rozanov, A.G.,Tengberg, A., Vershinin, A.V. (2007). Fluxes of iron and manganese across the sediment–water interface under various redox conditions, *Marine Chemistry,* 107(3), 319-331.
[29] Dubovina, M., Krčmar, D., Grba N., Watson, M., Rađenović D., Tomašević-Pilipović, D., Dalmacija, B. (2018). Distribution and ecological risk assessment of organic and inorganic pollutants in the sediments of the transnational Begej canal (Serbia-Romania). *Environmental Pollution*, 236, 773-784.
[30] Enviromental performance reviews, United Nations Economic Commission for Europe, Romania, 2020.

ISPITIVANJE POTENCIJALA BILJAKA ZA FITOREMEDIJACIJU ZAGAĐENOG SEDIMENTA

Nina Đukanović[1], Jelena Beljin[1], Tijana Zeremski[2], Jelena Tričković[1], Srđan Rončević[1], Nadežda Stojanov[2], Snežana Maletić[1]

(1) Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, 21000, Srbija

e-mail: nina.djukanovic@dh.uns.ac.rs

(2) Institut za ratarstvo i povrtarstvo, Maksima Gorkog 30, Novi Sad, 21000, Srbija

Rezime

Usljed ispuštanja nedovoljno prečišćenih ili neprečišćenih otpadnih voda, dolazi do zagađivanja vodenih ekosistema različitim grupama polutanata, među kojima su i teški metali. Na taj način teški metali dospijevaju i do sedimenta koji je integralni dio vodenih ekosistema. Kada je sediment značajno zagađen neophodno je izvršiti njegovu remedijaciju. U tu svrhu, primjenu je našla fitoremedijacija, kao zelena, održiva i isplativa tehnika remedijacije, koja se zasniva na primjeni biljaka koje imaju sposobnost da apsorbuju teške metale iz zagađenog medijuma a zatim ih translociraju i metabolišu. Cilj eksperimenta u saksijama bio je da se utvrdi koja energetska biljka ima najveći potencijal za fitoremedijaciju zagađenog sedimenta u cilju pronalaženja najbolje biljne vrste koja će se dalje koristiti za eksperiemente na polju. U tu svrhu u zagađeni sediment posijane su uljana repica, bijela slačica, suncokret, sirak i konoplja. Potencijal fitoremedijacije je procijenjen na osnovu postignute biomase, faktora bioakumulacije (BAF) i faktora translokacije (TF).

Ključne riječi: Teški metali, Fitoremedijacija, Sediment, Zemljište.

Uvod

Sa ubrzanim razvojem industrije i poljoprivrede, zagađenje životne sredine teškim metalima postalo je ozbiljan problem. Teški metali nisu biorazgradivi i ne podliježu procesima biotransformacije, što je dodatni problem njihovog pronalaženja u životnoj sredini [1]. Visoka rastvorljivost u vodenim sredinama je karakteristika koja teškim metalima daje mogućnost apsorpcije u tkivima živih organizama i eventualne akumulacije u ljudskom tijelu, što je potencijalno praćeno ispoljavanjem štetnih efekata na zdravlje [2]. Teški metali se nalaze u vodenom ekosistemu, najviše zbog ispuštanja otpadnih voda koje nisu prečišćene ili su nedovoljno prečišćene i kanalizacionog mulja iz postrojenja za prečišćavanje [3]. Sediment, kao sastavni dio vodenog ekosistema, podjednako je izložen riziku od zagađenja teškim metalima, jer se zagađujuće materije prisutne u vodenoj sredini mogu apsorbovati na čestice, deponovati i akumulirati u sedimentu [4].

Osim ekoloških, zagađenje sedimenta ima i ekonomske i društvene negativne efekte jer sediment služi mnogim namjenama (hidroinženjerski sistem za kontrolu poplava i hidrotehničko upravljanje, melioracija, šumarstvo, vodosnabdijevanje, recipijent otpadnih voda, plovidba, turizam, ribolov, rekreacija). Da bi se putevi održali plovnim i spriječile poplave, potrebno je izmuljivati nagomilani nanos.

Izmuljivanje rezultuje ogromnim količinama sedimenta koji zahtijeva posebno upravljanje, tretman ili odlaganje. Dostupne opcije upravljanja iskopanim materijalom zavise od nivoa kontaminacije i lokalnih propisa. Nekontaminirani izmuljeni sediment se obično premiješta u vodene površine ili se širi na obalama rijeka [5]. Međutim, ponekad je izmuljeni sediment toliko kontaminiran da odlaganje u vodu ili na kopno nije dozvoljeno, jer se prema međunarodnim propisima, uključujući i Evropsku direktivu o otpadu (EU, 2008a), kontaminirani sedimenti smatraju opasnim otpadom. U ovom slučaju, izmuljeni sediment mora biti odložen u skladu sa propisima o otpadu ili pretvoren u neopasan materijal, što bi zahtijevalo skupe tretmane [6].

Remedijacija sedimenta kontaminiranog teškim metalima i drugim grupama zagađujućih materija predstavlja veliki izazov. Poznate su brojne in-situ i ex-situ tehnike sanacije, ali malo njih je održivo i jednostavno za implementaciju [4]. U cilju sanacije zemljišta i sedimenata kontaminiranih teškim metalima, fitoremedijacija je izazvala veliko interesovanje istraživača, kao efikasan, ekološki prihvatljiv i isplativ metod remedijacije koji se lako primjenjuje [7]. Identifikovano je nekoliko tehnika fitoremedijacije, kao što su fitostabilizacija, fitovolatilizacija, fitofiltracija i fitodegradacija, ali se fitoekstrakcija (fitoakumulacija) pokazala kao najbolja u procesu uklanjanja metala [8]. Konkretno, fitoekstrakcija se zasniva na jedinstvenoj i selektivnoj sposobnosti biljaka da apsorbuju metale prvenstveno kroz korijenov sistem, a zatim ih translociraju i metabolišu u cijelom biljnom tijelu [9].

Cilj eksperimenta bio je da se utvrdi koja energetska biljka ima najveći potencijal za fitoremedijaciju zagađenog sedimenta u cilju pronalaženja najbolje biljne vrste koja će se dalje koristiti za eksperiemente na polju.

Eksperimentalni dio

Eksperiment je rađen u prirodnim uslovima. U saksije napunjene sa 20 kg zagađenog sedimenta, posijane su biljne kulture u triplikatu (Slika 1). Korišteni sediment je kontaminirani sediment iz Begejskog kanala u blizini srpsko-rumunske granice. Na osnovu rezultata prethodnih ispitivanja [10] zaključeno je da sediment sadrži visoke koncentracije Cu, Cr, Cd i Zn, ali i organskih polutanata kao što su policiklični aromatični ugljovodonici (PAH) i organohlorni pesticidi (OCP). Zagađeni sediment izmuljen je iz kanala Begej i lociran na prethodno pripremljenu deponiju, gdje je pomiješan sa nezagađenim zemljištem. Zagađeno zemljište/sediment sa deponije ručno je promiješano i homogenizovano prije nego što je stavljeno u saksije. Biljne vrste odabrane za eksperiment bile su uljana repica, bijela slačica, suncokret, sirak i konoplja. Tokom trajanja eksperimenta biljke su redovno navodnjavane i đubrene, a uljana repica tretirana je komercijalnim proizvodima za podsticanje rasta (PGPR) prema uputstvima proizvođača (Trifender Pro, Panorama Bio i Bio eho). Kao kontrola eksperimenta uljana repica je posijana u zemljište koje se na osnovu prethodnih istraživanja pokazalo kao nezagađeno ali sa fizičko-hemijskim svojstvima sličnim kontaminiranom sedimentu.

Deset nedelja nakon sjetve izvršena je žetva. Uzeti su uzorci korijena i nadzemnog dijela biljaka tako što su nadzemni dijelovi pažljivo odsječeni i prebačeni u plastične kese te ostavljeni na tamnom i suvom mjestu da se osuše.

Korijenje je sakupljeno u plastične kese i oprano u laboratoriji kako bi se uklonili ostaci zemlje, prvo česmenskom a potom i destilovanom vodom. Nakon pranja korijenje je osušeno na suvom i tamnom mjestu. Kada su i korijenje i nadzemni dijelovi bili suvi, samljeveni su u laboratorijskom mlinu a potom ispitani na sadržaj teških metala. Uzorci su pripremljeni mikrotalasnom digestijom (HNO_3:H_2O_2) [11] i snimljeni na ICP-MS [12].

Slika 1. Pot eksperimenti

Rezultati i diskusija

Mehanizmi usvajanja teških metala od strane biljaka su brojni i složeni. Stepen akumulacije metala u biljci prvenstveno je određen njenim fiziološkim potrebama, a ne toksičnošću metala. Potencijal fitoremedijacije je procijenjen na osnovu postignute biomase, faktora bioakumulacije (BAF) i faktora translokacije (TF).

Faktor bioakumulacije (BAF) se definiše kao sposobnost biljke da akumulira određeni metal u odnosu na njegovu koncentraciju u supstratu i izračunava se kao odnos koncentracije metala u korijenu/nadzemnim dijelovima i njegove koncentracije u supstratu [13, 14]. Faktor translokacije (TF) se koristi za procjenu relativne translokacije metala iz podzemnih organa u nadzemne organe i izračunava se kao odnos koncentracije metala u nadzemnom dijelu biljaka i njegove koncentracije u korijenu [15, 16].

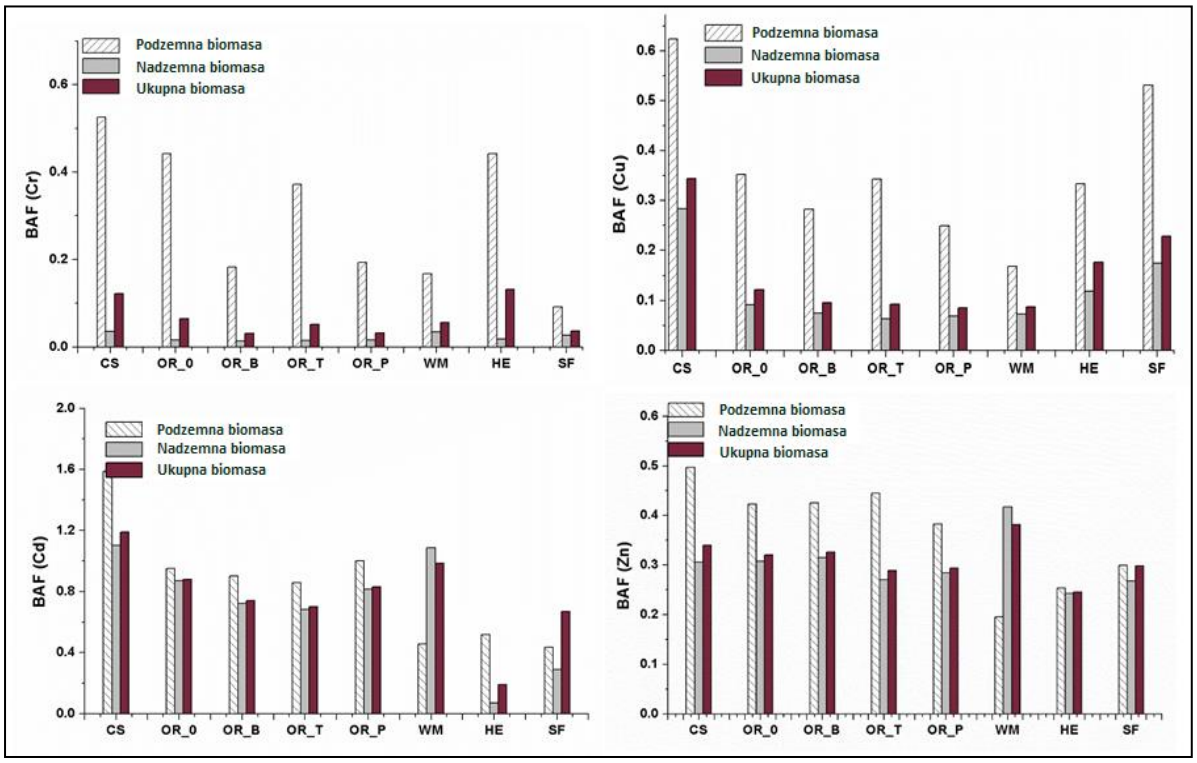
Dobijena biomasa za ispitivane biljke prikazana je u tabeli 1. Sirak je pokazao vrlo nisku klijavost (iznikla je samo jedna biljka) pa je odbačen iz eksperimenta. Podzemna biomasa uljane repice u kontaminiranom sedimentu je neznatno niža u odnosu na kontrolno zemljište. Za uljanu repicu tretiranu Panorama bio plus dobija se značajno niža podzemna biomasa. Međutim, nadzemna biomasa uljane repice je značajno veća za sve tretmane uljane repice u kontaminiranom sedimentu u odnosu na kontrolno zemljište. Tretman sa dodatkom PGPR Trifender ima najbolji učinak od tretmana cjelokupne repice u pogledu dobijene biomase.

Bijela slačica pokazuje slabe performanse, nizak prinos biomase, što ukazuje na pretrpljeni stres i toksičnost. Konoplja i suncokret imaju znatno veći prinos biomase u poređenju sa tretmanima uljane repice, ali se u obzir mora uzeti suncokretov cvijet koji značajno doprinosi ukupnoj biomasi.

Tabela 1. Biomasa dobijena nakon žetve

Pot test	Oznaka	Podzemna biomasa (g)	Nadzemna biomasa (g)
Uljana repica – kontrola	CS	4.62±0.54	21.5±0.75
Uljana repica bez tretmana	OR_0	3.88±0.35	30.0±3.1
Uljana repica/BioEho	OR_B	3.31±0.87	29.2±4.3
Uljana repica /Trifender	OR_T	4.62±1.21	39.8±0.56
Uljana repica /Panorama bio plus	OR_P	3.17±0.72	31.7±3.6
Bijela slačica	WM	2.03±0.41	10.6±1.3
Konoplja	HE	12.5±1.3	33.9±11.2
Suncokret	SF	8.96±0.75	59.8±2.0 (20.0 g cvijet)

Faktor bioakumulacije (BAF) za relevantne toksične metale je prikazan na slici 2. Generalno, BAF podzemne biomase je značajno veći za sve ispitivane metale osim u slučaju Cd. Za Cd BAF je približno na istom nivou u nadzemnoj i podzemnoj biomasi što je u skladu sa njegovom visokom mobilnošću koja se može pripisati njegovoj visokoj bioraspoloživosti i fizičko-hemijskim svojstvima sličnim esencijalnim mikronutrijentima kao što je Zn, što omogućava da ga biljke lako apsorbuju i translociraju [17].



Slika 2. Bioakumulacioni faktor

Uljana repica ima najveći BAF za sve ispitivane metale a dodavanje PGPR-a nije značajno povećalo BAF. Konoplja i suncokret su pokazali slične performanse kao i repica u pogledu BAF za većinu ispitivanih metala. Bijela slačica ima najniži BAF za sve ispitivane metale, što je u skladu sa najnižom dobijenom biomasom.

Faktor translokacije (TF) za relevantne toksične metale je prikazan u tabeli 2. TF je bio <1 što ukazuje da je glavni mehanizam uklanjanja metala fitostabilizacija a ne fitoekstrakcija [18, 19]. TF iznad 1 je primjećen za bijelu slačicu, ali ova biljka generalno akumulira nizak nivo svih metala (BAF) pa naizgled veći TF nije od relevantnog značaja.

Tabela 2. Translokacioni faktor

Pot test	Cr	Cu	Zn	Cd
CS	0.068	0.46	0.62	0.69
OR_0	0.036	0.26	0.73	0.91
OR_B	0.076	0.26	0.74	0.80
OR_T	0.040	0.19	0.61	0.79
OR_P	0.081	0.27	0.74	0.81
WM	0.21	0.43	2.14	2.39
HE	0.040	0.35	0.96	0.14
SF	0.29	0.33	0.89	0.67

Najveći faktor translokacije postignut je za Zn i Cd, a najmanji za Cr. Visok stepen bioakumulacije i translokacije Zn kao esencijalnog elementa za biljke može biti posljedica veće stope transpiracije za održavanje rasta i sadržaja vlage ovih biljaka [16]. Najniži TF uočen za Cr je u skladu sa njegovom najnižom pokretljivošću i posljedično najnižim potencijalom akumulacije [20].

Zaključak

Na osnovu dobijene biomase i faktora bioakumulacije i translokacije, uljana repica se pokazala kao energetska biljka sa najboljim performansama za fitoremedijaciju od svih ispitivanih vrsta. Dodatak promotora rasta nije imao značajan uticaj na povećan rast biljke i akumulaciju metala, te je zaključeno da će se za dalje eksperimente na polju kao biljna vrsta koristiti uljana repica a da se promotori rasta neće dodavati, jer značajno poskupljuju eksperiment.

Literatura

[1] Dash, S., Borah, S. S., Kalamdhad, A. S. (2021). Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk Assessment for Surficial Sediments of Deepor Beel, India, *Ecological Indicators,* 122.
[2] Donázar-Aramendía, I. (2020). "Environmental Consequences of Dredged-Material Disposal in a Recurrent Marine Dumping Area near to Guadalquivir Estuary, Spain, *Marine Pollution Bulletin*, 161.
[3] Perelomov, L., Sizova, O., Rahman, M. M., Perelomova, I., Minkina, T., Sokolov, S., Atroschenko, Y. (2022). Metal-Tolerant Bacteria of Wastewater Treatment Plant in a Large City, *SustainabilityI*, 14 (18), 1-11.
[4] Zhang, Y., Labianca, C., Chen, L., De Gisi, S., Notarnicola, M., Guo, B., Sun, J., Ding, S., Wang, J. (2021). Sustainable Ex-Situ Remediation of Contaminated Sediment: A Review, *Environmental Pollution*, 287.
[5] Maletić, S., Kragulj Isakovski, M., Sigmund, G., Hofmann, T., Huffer, T., Beljin, J., Rončević, S. (2022). Comparing Biochar and Hydrochar for Reducing the Risk of Organic Contaminants in Polluted River Sediments Used for Growing Energy Crops, *Science of the Total Environment*, 843.
[6] Svensson, N., Noren, A., Modin, O., Fedje, K. K., Rauch, S., Stromvall, A. M., Andersson-Skold, Y. (2022). NC-ND License Integrated Cost and Environmental Impact Assessment of Management Options for Dredged Sediment, *Waste Management*, 138, 30-40.
[7] Akpor, O. B., Otohinoyi, D. A., Olaolu, T. D., Aderiye, B. I. (2014). Pollutants in Wastewater: Impacts and Remediation Process, International Journal of Environmental Research and Earth Science 3 (3), 050-059.
[8] Zeremski, T., Ranđelović, D., Jakovljević, K., Marjanović Jeromela, A., Milić, S. (2021). Brassica Species in Phytoextractions: Real Potentials and Challenges, *Plants*, 10 (11) 2340.
[9] Yan, A., Wang, Y., Tan, S. N., Yusof, M. L. M., Ghosh, S., Chen, Z. (2020). Phytoremediation: A Promising Approach for Revegetation of Heavy Metal-Polluted Land, *Frontiers in Plant Science*, 11, 1-15.

[10] Dubovina, M, Krčmar, D., Grba, N., Watson, M., Rađenović, D., Tomašević-Pilipović, D., Dalmacija, B. (2018). Distribution and Ecological Risk Assessment of Organic and Inorganic Pollutants in the Sediments of the Transnational Begej Canal (Serbia-Romania), *Environmental Pollution*, 236, 773-84.
[11] EPA Method 3051A: Microwave Assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils.
[12] EPA Method 6020B: Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.
[13] Prica, M., Andrejić, G., Šinžar-Sekulić, J., Rakić, T., Dželetović, Ž. (2019). Bioaccumulation of Heavy Metals in Common Reed (Phragmites Australis) Growing Spontaneously on Highly Contaminated Mine Tailing Ponds in Serbia and Potential Use of This Species in Phytoremediation, *Botanica Serbica*, 43 (1), 85-95.
[14] Saadaoui, W., Gamboa-Rosales, H., Sifuentes-Gallardo, C., Duran-Munoz, H., Abrougui, H., Mohammadi, A., Tarchoun, N. (2022). Effects of Lead, Copper and Cadmium on Bioaccumulation and Translocation Factors and Biosynthesis of Photosynthetic Pigments in Vicia Faba L. (Broad Beans) at Different Stages of Growth, *Applied Sciences*, 12 (18).
[15] Gupta, S., Nayek, S., Saha,N. R., Satpati, S. (2008). Assessment of Heavy Metal Accumulation in Macrophyte, Agricultural Soil, and Crop Plants Adjacent to Discharge Zone of Sponge Iron Factory, *Environmental Geology*, 55 (4), 731-739.
[16] Islam, Md D., Mehedi Hasan, M., Rahaman, A., Papia, H., Islam, Md S., Rahman, M. M. (2020). Translocation and Bioaccumulation of Trace Metals from Industrial Effluent to Locally Grown Vegetables and Assessment of Human Health Risk in Bangladesh, *SN Applied Sciences*, 2 (8), 1-11.
[17] Coakley, S., Cahill, G., Enright, A. M., ORourke, B., Petti, C. (2019). Cadmium Hyperaccumulation and Translocation in Impatiens Glandulifera: From Foe to Friend? *Sustainability*, 11 (18), 1-17.
[18] Sopyan, R. S., Sumarni, N. K. (2014). Fitoakumulasi Merkuri Oleh Akar Tanaman Bayam Duri (Amaratus Spinossu Linn) Pada Tanah Tercemar, *Online Journal of Natural Science*, 3 (1), 31-39.
[19] Takarina, N. D., Tjiong, G. P. (2017). Bioconcentration Factor (BCF) and Translocation Factor (TF) of Heavy Metals in Mangrove Trees of Blanakan Fish Farm, *Makara Journal of Science*, 21 (2), 77-81.
[20] Ahemad, M. (2015). Enhancing Phytoremediation of Chromium-Stressed Soils through Plant-Growth-Promoting Bacteria, *Journal of Genetic Engineering and Biotechnology*, 13 (1), 51-58.

PROCENA RIZIKA SEDIMENTA IZ KANALA BEGEJ ZAGAĐENOG TEŠKIM METALIMA

Dunja Rađenović[1], Nataša Slijepčević[1], Jelena Beljin[1], Slaven Tenodi[1], Dejan Krčmar[1], Đorđe Pejin[1], Dragana Tomašević Pilipović[1]

[1]Univerzitet u Novom Sadu, Prirodno-matematički fakultet, Departman za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine,Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad, Republika Srbija, dunja.radjenovic@dh.uns.ac.rs

Izvod

Procena rizika i geohemijsko frakcionisanje metala Cd, Pb, Cr, Ni, Cu, Zn i As je ispitano na površinskom i dubinskom uzorku sedimenta iz kanala Begej. Za procenu rizika primenjeni su nacionalni propisi, dok je za identifikaciju distribucije metala korišćena tehnika sekvencijalne ekstrakcije. Upotrebom sekvencijalne ekstrakcije moguće je utvrditi forme vezivanja metala u sedimentu, kao i potencijalne rizike po životnu sredinu. Pseudo ukupne koncentracije metala u dubinskom uzorku sedimenta su bile značajno veće u odnosu na koncentracije u površinskom uzorku. Prema nacionalnom zakonodavstvu površinski uzorak sedimenta je klasifikovan kao umereno zagađen (klasa 2), dok je dubinski uzorak svrstan u klasu 4 i predstavlja ekstremno zagađen sediment zbog visoke koncentracije Cr (563,75 mg/kg). Sekvencijalnom ekstrakcijom u dubinskom uzorku je uočen najveći procenat Ni i As u rezidualnoj frakciji, što čini ova dva metala nedostupna za akvatičnu sredinu. Cu, Cd, Pb i Zn su u najvećem procentu prisutni u reducibilnoj frakciji, vezani za okside i hidrokside Fe i Mn, pa se na osnovu toga može zaključiti da su pomenuti metali umereno mobilni. U oksidabilnoj frakciji najzastupljeniji je hrom (49,67%) vezan za organsku materiju i sulfida. Prema kodu procene rizika dubinski uzorak sedimenta ispoljava srednji rizik po akvatične sistema.

Ključne reči: sediment, pseudo ukupni sadržaj metala, sekvencijalna ekstrakcija, procena rizika.

Uvod

Sediment predstavlja čvrstu fazu akvatičnog sistema, koju čine biološki, biohemijski i hemijski depoziti. Fizičko-hemijskim procesima vezuju zagađujuće materije (organske i neorganske) koje dospevaju u akvatične sisteme. Zbog toga su sedimenti važni delovi reka i jezera. Problem kvaliteta sedimenta je povezan sa kvalitetom voda i predstavlja kompleksnu sintezu procesa i faktora u sedimentu i vodi. Iz tog razloga, problem kvaliteta voda ili sedimenta se ne može pratiti pojedinačno nego u okviru sistema sediment/voda. Fizičko-hemijski i biohemijski procesi utiču na raspodelu zagađujućih materija, oblike u kojima su prisutne, ponašanje i njihovu sudbinu u sistemu sediment/voda [1]. Prirodni izvori teških metala i metaloida mogu uključivati geološki raspad stenskih materijala i vulkanske erupcije. Antropogeni izvori su prevashodno povezani sa industrijskim i poljoprivrednim aktivnostima, neodgovarajućim odlaganjem industrijskog otpada, odlaganjem kućnog i komunalnog otpada, neispravnim drenažnim sistemima [2]. Za razliku od drugih zagađujućih materija u vodnim telima, teški metali se ne mogu efikasno eliminisati prirodnim procesima razlaganja nego se akumuliraju u sedimentima na različite načine [3]. U većini slučajeva, više od 95% teških metala u vodnim telima se eliminiše i akumulira u sedimentima u različitim oblicima [4].

Postoji kontinuirani proces akumulacije teških metala u sedimentima, a kada se uslovi životne sredine (kao što je pH, Eh) promene, teški metali u sedimentima mogu da se oslobode u vodno telo i postanu „sekundarni izvor zagađenja“ vodnog tela [5]. Teški metali u dubljim slojevima sedimenta imaju ekstenzivne izvore, jednostavnu akumulaciju i dugo rezidualno vreme, pa ih je teško otkriti nakon zagađenja [6, 7]. Generalno, teški metali u sedimentima su prisutni u različitim frakcijama (rastvorljiva, reducibilna, oksidabilna i rezidualna) [8], a sadržaj frakcija utiče na biodostupnost teških metala. Dakle, ukupne koncentracije teških metala u sedimentima ne pokazuju adekvatan status zagađenja životne sredine. Cilj ovog rada je bio da se izvrši procena rizika zagađenog sedimenta teškim metalima primenom analize pseudo ukupnog sadržaja metala i sekvencijalne ekstrakcije koja daje detaljnije informacije o biodostupnosti metala.

Eksperimentalni deo

Begejski kanal teče od Temišvara u Rumuniji do ušća u reku Tisu kod Titela u AP Vojvodini, u severoistočnom delu Republike Srbije. Njegova ukupna dužina iznosi 120 km, od čega 75 km pripada Republici Srbiji [9]. Predmet ovog istraživanja je površinski i dubinski uzorak sedimenta iz kanala Begej koji je uzorkovan prema standardnoj metodi SRPS ISO 5667-12 [10]. Za uzorkovanje neporemećenih sedimenata na dubinama od 0-50 (površinski uzorak sedimenta) i 50-100 cm (dubinski uzorak sedimenta) korišćen je "core sampler" (Eijkelkamp, Holandija). Uzorci su sakupljeni u staklene tegle, a zatim dostavljeni u laboratoriju, gde su homogenizovani i čuvani u staklenim posudama na 4 °C do momenta pripreme uzoraka za analizu. Uzorci su dobili nazive B-P (uzorak površinskog sedimenta iz kanala Begej) i B-D (duboki uzorak sedimenta iz kanala Begej).

Fizičko-hemijske analize sedimenata

Određivanje sadržaja suve i organske materije vršeno je u skladu sa standardnom metodom SRPS EN 12880:2007 [11] i distribucije veličine čestica u sedimentu prema metodi ISO 11277:2009 [12].

Pseudo ukupni sadržaj metala u sedimentu (mg/kg suvog sedimenta) određen je u osušenom uzorku u skladu sa EPA 3051a [13] metodom mikrotalasne digestije (Milestone, zvezda E, Italija), nakon čega je sadržaj metala određen pomoću ICP-MS tehnike (Perkin Elmer Sciek Elan 5000), u skladu sa USEPA metodom 6020B [14]. Rezultati pseudo ukupnog sadržaja metala u sedimentu upoređeni su sa nacionalnim regulatornim vrednostima [15].

Sekvencijalna ekstrakcija je korišćena za ispitivanje biodostupnosti metala, odnosno distribucije teških metala i arsena po različitim frakcijama u sedimentu [16] kao što su izmenljiva, reducibilna, oksidabilna i rezidualna. Rezultati su izraženi u procentima metala u navedenim frakcijama, što je prikazano na slici 2.

Rezultati i diskusija

U ovom radu analizirani su površinski (B-P, 0-50 cm) i duboki (B-D, 50-100 cm) sedimenti u kojima je određen pseudo ukupni sadržaj metala. Da bi se procenio kvalitet sedimenta detektovane koncentracije metala su upoređene sa nacionalnim zakonodavstvom [15] preuzetim iz holandskog regulatornog standarda (Ministry of Housing, 39, 2000). Da bi se rezultati analize sedimenta uporedili sa vrednostima datim u nacionalnom regulatornom standardu, potrebno je izvršiti odgovarajuće korekcije na osnovu sadržaja organske materije i gline [15]. Granične vrednosti za metale i organsku materiju odnose se na standardni sediment koji sadrži 10% organske materije i 25% gline. U površinskom uzorku sedimenta sadržaj organske materije je iznosio 30,82%, a sadržaj gline 26,55%. U dubinskom uzorku procenat organske materije je bio 35,49%, dok je udeo gline iznosio 26,14%.
U tabeli 1 su prikazane korigovane koncentracije metala izražene u mg/kg, koje su upoređene sa graničnim vrednostima za ocenu kvaliteta sedimenta pri izmuljivanju sedimenta iz vodotoka. U dubinskom uzorku sedimenta su zabeležene više koncentracije svih metala, a koncentracije kadmijuma, bakra, nikla i hroma klasifikuju sediment u veoma zagađen, odnosno ekstremno zagađen (klasa 4) na osnovu koncentracije hroma koja iznosi 563,75 mg/kg. U površinskom uzorku sedimenta koncentracija hroma je znatno niža i svrstava sediment u klasu 1 kao neznatno zagađen. Površinski sediment se klasifikuje kao umereno zagađen na osnovu koncentracija kadmijuma i bakra. Koncentracije svih analiziranih metala su veće u dubljem sloju sedimenta nego u površinskom zbog procesa dijageneze koji se odnosi na fizičke, hemijske i biološke promene koje se dešavaju u sedimentu nakon taloženja, uključujući zakopavanje i zbijanje sedimenta. Tokom dijageneze metali se mogu mobilisati i redistribuirati unutar sedimenta zbog promena koje se dešavaju u vodnom telu kao što su promene pH, nivo kiseonika i prisustvo organske materije. Kako se sediment zatrpava i sabija, postaje gušći i manje propustljiv. Takođe, brzina taloženja sedimenta može uticati na koncentraciju metala u dubljim slojevima sedimenta. Ako izvor sedimenta sadrži veće koncentracije metala, onda dublji slojevi sedimenta mogu imati veće koncentracije metala zbog akumulacije sedimenta tokom vremena. S obzirom da je dubinski sediment klasifikovan u klasu 4 i smatra se ekstremno zagađenim, takav sediment je potrebno podvrgnuti remedijaciji ili čuvati izmuljeni sediment u kontrolisanim uslovima uz posebne mere zaštite sa ciljem da se spreči širenje metala u okolinu [15].

Tabela 1. Klasifikacija sedimenata prema nacionalnom zakonodavstvu (RS 50/2012, 2012) na osnovu pseudo ukupnih koncentracija metala (mg/kg)

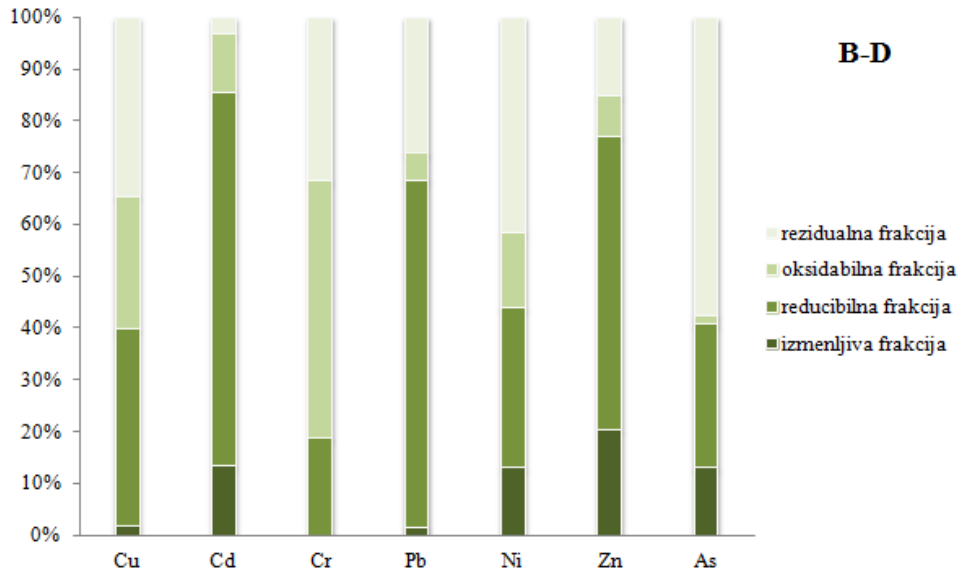
Metali	Korigovana vrednost (mg/kg) i klasifikacija				Ciljna vrednost	Vrednost limita	Verifikacioni nivo	Remedijaciona vrednost
	B-P		B-D		mg/kg			
As	6,16	0	7,31	0	29	55	55	55
Cd	3,97	2	9,33	3	0,8	2	7,5	12
Cr	150,08	1	563,75	4	100	380	380	380
Cu	69,18	2	136,63	3	36	36	90	190
Pb	56,84	0	120,41	1	85	530	530	530
Ni	33,94	0	52,45	3	35	35	45	210
Zn	303,47	1	540,79	2	140	480	720	720

Klasa 0 - prirodni fon sedimenta, klasa 1 - neznatno zagađen sediment, klasa 2 - umereno zagađenje, klasa 3 - veoma zagađen sediment;

klasa 4(4+) - ekstremno zagađen sediment

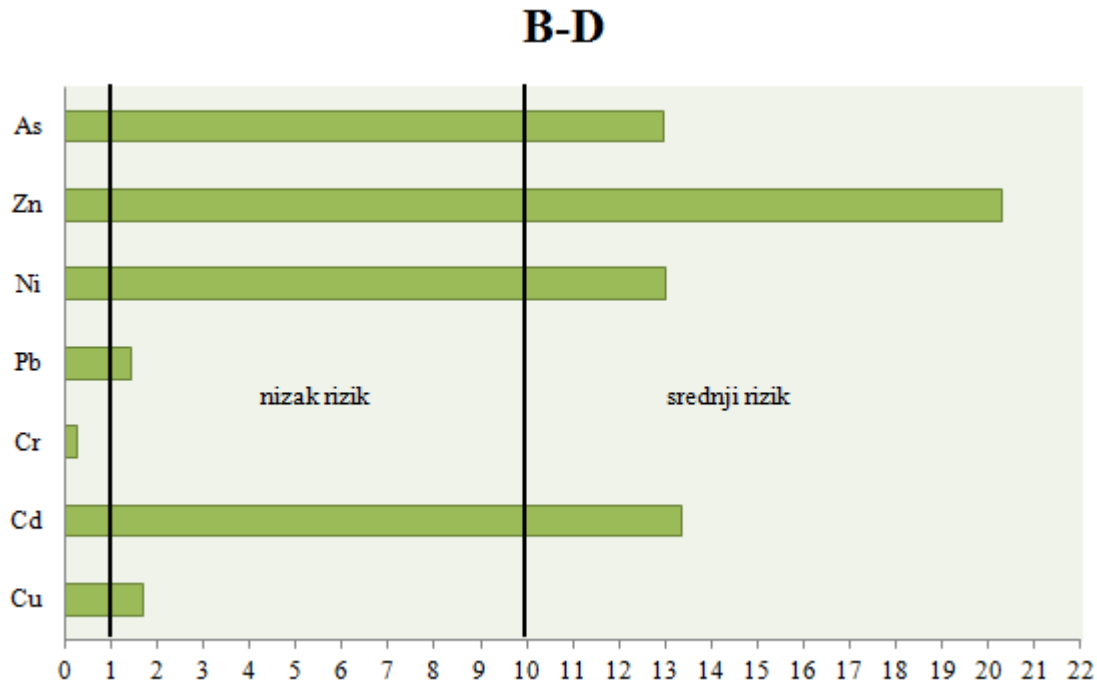
Pseudo-ukupne koncentracije metala u sedimentu ne daju informacije o njihovom mogućem poreklu, niti o načinu vezivanja metala u sedimentu. Često povišene koncentracije metala ne moraju da ukazuju na povišenu toksičnost i ispoljavanje toksičnih efekata ukoliko su metali geohemijskog porekla, dok niske koncentracije metala mogu da ispolje toksične efekte ukoliko su prisutni fizičko-hemijski uslovi u kojima metali postaju mobilniji. Za ispitivanje toksičnosti metala primenjuje se sekvencijalna ekstrakcija za određivanje vezivanja metala u sedimentu, kao i za nivo mobilnosti i biodostupnosti metala u sedimentu.

Na slici 1. prikazani su rezultati sekvencijalne ekstrakcije izraženi kao procentualni udeli Cu, Cd, Cr, Pb, Ni, Zn i As u dubinskom uzorku sedimenta. Predstavljeni su rezultati za dubinski uzorak sedimenta, jer su koncentracije svih metala bile znatno veće nego u površinskom uzorku sedimenta. Procenti Ni i As su najveći u rezidualnoj frakciji (41,57% Ni; 57,67% As), koja se odnosi na geogene izvore metala u sedimentu (npr. uključujući primarne silikate) koji se moraju rastvoriti da bi se dobila "rezidualna" ili hemijski inertna frakcija metala [17]. Ova frakcija se obično nalazi u kristalnoj silikatnoj matrici minerala i predstavlja relativno nepokretnu frakciju metala u sedimentu. Hrom je u najvećem procentu prisutan u oksidabilnoj frakciji (49,67%) u kojoj su metali vezani za organske komponente sedimenta, a imobilizacija metala zavisi od karakteristika organske materije i oksidacionih uslova sredine [18]. Pod oksidacionim uslovima u prirodnim vodama, organska materija se može degradirati, što dovodi do oslobađanja rastvorljivih metala, pa u ovoj frakciji metali nisu u potpunosti inkorporirani u sedimentu. Bakar, kadmijum, olovo i cink su najzastupljeniji u reducibilnoj frakciji, vezani za okside i hidrokside Fe i Mn, i predstavljaju umereno mobilne metale koji bi se mogli osloboditi u akvatičnu sredinu usled promene redukcionih uslova. Amorfni oksihidroksidi gvožđa i mangana snažno sorbiraju elemente u tragovima, u početku u izamenljivim oblicima, ali se sve više vremenom transformišu u manje mobilne, specifično adsorbovane oblike [19, 20]. Svi metali, osim Ni i As koji su najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji, su u najvećem procentu prisutni u reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji, pa njihova biodostupnost zavisi od promena oksido-redukcionih uslova sredine.



Slika 1. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije dubinskog (B-D, 50-100 cm) uzorka sedimenta

Procena rizika sedimenta se može vršiti i na osnovu sadržaja metala u izmenljivoj, karbonatnoj frakciji (kiselo rastvornoj frakciji). Procena rizika na osnovu procentualnog udela metala u najmobilnijoj, izmenljivoj frakciji u odnosu na ukupni sadržaj metala ukazuje da arsen, cink, nikl i kadmijum imaju srednji rizik po životnu sredinu, jer je njihov procenat veći od 10%.
Procentualni udeo olova u izmenljivoj frakciji iznosi 1,42%, pa olovo predstavlja nizak rizik po životnu sredinu, jer opseg 1-10% ukazuje upravo na nizak rizik po akvatične sisteme. Hrom nema rizik po životnu sredinu, jer je njegov procenat manji od 1%. Prema kodu procene rizika dubinski sediment ima srednji rizik po akvatične sistema.



Slika 2. Procena rizika na osnovu procenta metala u izmenljivoj frakciji sedimenta u odnosu na ukupnu koncentraciju metala u dubinskom uzorku sedimenta

Zaključak

U ovoj studiji ispitana je procena rizika površinskog i dubinskog uzorka sedimenta iz kanala Begej koji je zagađen metalima. Procena rizika izvršena je prema nacionalnoj regulativi ("Sl. glasnik RS", br. 50/2012) koja je preuzeta iz holandskog regulatornog standarda (Ministry of Housing, 39, 2000). Površinski sediment se svrstava u klasu 2 na osnovu koncentracija Cd i Cu, dok je dubinski sediment klasifikovan kao ekstremno zagađen (klasa 4) zbog visoke koncentracije Cr, ali i visokih koncentracija Cd, Cu i Ni. U dubinskom uzorku sedimenta su koncentracije ispitivanih metala znatno veće u odnosu na površinski uzorak, pa su dodatne analize izvršene na dubinskom uzorku sedimenta. Rezultati sekvencijalne ekstrakcije ukazuju na imobilizaciju Ni i As, jer su najzastupljeniji u rezidualnoj frakciji u kojoj su metali okludovani u slojevima kristalne rešetke silikata i dobro kristalizovanih oksidnih minerala i smatra se najstabilnijom, manje reaktivnom i biodostupnom frakcijom.

Ostali metali su u najvećem procentu u reducibilnoj i oksidabilnoj frakciji, pa njihova biodostupnost zavisi od promena oksido-redukcionih uslova u akvatičnoj sredini. S obzirom da se dubinski sediment smatra ekstremno zagađenim potrebno je primeniti adekvatnu remedijacionu tehniku ili odlagati takav sediment na adekvatan način.

Zahvalnica

Ovo istraživanje je sprovedeno uz podršku Fonda za nauku Republike Srbije, #7753609, BEuSED.

Literatura

[1] Akcil, A., Erust, C., Ozdemiroglu, S., Fonti, V., Beolchini, F. (2015) A review of approaches and techniques used in aquatic contaminated sediments: metal removal and stabilization by chemical and biotechnological processes. *Journal of Cleaner Production*, 86, 24-36.
[2] Islam, M.S., Ahmed, M.K., Raknuzzaman, M., Habibullah -Al- Mamun, M., and Islam, M.K. (2015). Heavy Metal Pollution in Surface Water and Sediment: A Preliminary Assessment of an Urban River in a Developing Country. *Ecological Indicators,* 48, 282–291.
[3] He, N., Liu, L., Wei, R., Sun, K. (2021). Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk Assessment in a Typical Mariculture Area in Western Guangdong. *International Journal of Environmental Research and Public Health,* 18, 11245.
[4] Zhang, S., Chen, B., Du, J., Wang, T., Shi, H., Wang, F. (2022). Distribution, Assessment, and Source of Heavy Metals in Sediments of the Qinjiang River, China. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19, 9140.
[5] Gu, Y.-G., Lin, Q., Jiang, S.-J., Wang, Z.-H. (2014). Metal pollution status in Zhelin Bay surface sediments inferred from a sequential extraction technique, South China Sea. *Marine Pollution Bulletin*, 81, 256-261.
[6] Luo, P.P., Xu, C.Y., Kang, S.X., Huo, A.D., Lyu, J., Zhou, M.M. Nover, D. (2021). Heavy metals in water and surface sediments of the Fenghe River Basin, China: Assessment and source analysis. *Water Science and Technology*, 84, 3072–3090.
[7] Zhou, Q.Q., Yang, N., Li, Y.Z., Ren, B., Ding, X.H., Bian, H.L., Yao, X. (2020). Total concentrations and sources of heavy metal pollution in global river and lake water bodies from 1972 to 2017. *Global Ecology and Conservation*, 22, e00925
[8] Zhang, W.F., Liu, X.P., Cheng, H.F., Zeng, E.Y., Hu, Y.A. (2012). Heavy metal pollution in sediments of a typical mariculture zone in South China. *Marine Pollution Bulletin*, 64, 712–720.
[9]Dalmacija, B., Prica, M. , Ivančev-Tumbas, I., van der Kooij, A., Rončević, S., Krčmar, D., Bikit, I., Teodorović, I. (2006). Pollution of the Begej Canal sediment-metals, radioactivity and toxicity assessment. *Environment International,* 32(5), 606-615.
[10] SRPS ISO 5667-12- Kvalitet vode – Uzimanje uzoraka – Deo 12: Uputstvo za uzimanje uzoraka taloga sa dna reka, jezera i estuarskih područja
[11] SRPS EN 12880:2007- Karakterizacija mulja - Određivanje suvog ostatka i sadržaja vode
[12] ISO 11277:2009- Soil quality -- Determination of particle size distribution in mineral soil material -- Method by sieving and sedimentation
[13] USEPA Method 3051a. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and, Revision 1, 2007.

[14] USEPA Method 6020B, 2014. Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry, Part of Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, Revision 2.
[15] Uredba o graničnim vrednostima zagađujućih materija u površinskim i podzemnim vodamai sedimentu i rokovima za njihovo dostizanje, Sl. glasnik RS., br. 50/2012
[16] Arain, M., Kazi, T. G., Jamali, M. K., Jalbani, N., Afridi, H. I., Baig, J. A. (2008). Speciation of heavy metals in sediment by conventional, ultrasound and microwave assisted single extraction methods: A comparison with modified sequential extraction procedure. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1-3), 998-1006.
[17] Pandey, M., Tripathi, S., Pandey, A.K., Tripathi, B.D. (2014). Risk assessment of metal species in sediments of the river Ganga. *Catena*, 122, 140-149.
[18] Vollprecht, D., Riegler, C., Ahr, F., Stuhlpfarrer, S., Wellacher, M. (2020). Sequential chemical extraction and mineralogical bonding of metals from Styrian soils. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 17, 3663-3676.
[19]Matabane, D.L., Godeto, T.W., Mampa, R.M., Ambushe, A.A. (2021). Sequential Extraction and Risk Assessment of Potentially Toxic Elements in River Sediments. *Minerals*, *11*(8), 874.
[20]Huang, Z., Liu, C., Zhao, X., Dong, J., Zheng, B. (2020). Risk assessment of heavy metals in the surface sediment at the drinking water source of the Xiangjiang River in South China. *Environmental Sciences Europe,* 32:23.

RAFINAT IZ PROIZVODNJE ŠEĆERA KAO OSNOVA MEDIJUMA ZA PROIZVODNJU BIOKONTROLNIH AGENASA NA BAZI *Bacillus velezensis*

Tatjana Dujković[1], Ivana Pajčin[1], Vanja Vlajkov[1], Marta Loc[2], Mila Grahovac[2], Jovana Grahovac[1]

[1]*Tehnološki fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad, Srbija, tatjana.dujkovic@uns.ac.rs*

[2]*Poljoprivredni fakultet Novi Sad, Univerzitet u Novom Sadu, Trg Dositeja Obradovića 8, 21000 Novi Sad, Srbija*

Izvod

Upravljanje otpadom prehrambene industrije predstavlja jedan od vodećih izazova na globalnom nivou, pre svega zbog velike količine otpada koji se stvara u pokušaju da se obezbedi dovoljna količina hrane za rastuću populaciju. Otpad prehrambene industrije sadrži velike količine organskih i neorganskih nutrijenata koji mogu da se posmatraju kao vredan resurs i potencijalni nutrijenti za rast mikroorganizama. Cilj ovog rada bio je ispitivanje mogućnosti korišćenja rafinata iz proizvodnje šećera kao osnove hranljivog medijuma za proizvodnju biokontrolnih agenasa na bazi soja *Bacillus velezensis* IP22. Rezultati testiranja antimikrobne aktivnosti u pogledu kontrole rasta fitopatogena *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 i *Aspergillus flavus* SA2B SS pokazali su veću biokontrolnu efikasnost kada je kao osnova medijuma za umnožavanje *Bacillus velezensis* IP22 korišćen rafinat iz proizvodnje šećera u poređenju sa hranljivim bujonom. U slučaju *Xanthomonas campestris* Mn 7-2 je takođe pokazano da sintetička hranljiva podloga može biti uspešno zamenjena kompleksnim medijumom na bazi otpada prehrambene industrije. Rezultati ovog istraživanja predstavljaju osnovu za dalji razvoj tehnologije za proizvodnju biokontrolnih agenasa zasnovane na principima cirkularne ekonomije.

Ključne reči: rafinat, prizvodnja šećera, hranljivi bujon, *Bacillus velezensis* IP22 *Xanthomonas campestris*, *Xanthomonas euvesicatoria*, *Aspergillus flavus*

Uvod

Sve veća potreba za hranom kao posledica konstantnog rasta ljudske populacije dovela je do porasta pritiska na poljoprivrednu i industrijsku proizvodnju hrane, a samim tim i generisanja veće količine otpada. Izazovi savremene poljoprivrede uključuju i borbu protiv štetočina koji narušavaju poljoprivrednu proizvodnju i zahtevaju upotrebu različitih agrohemijskih sredstava, od kojih su u najvećoj meri zastupljeni hemijski pesticidi. Intenzivna primena hemijskih pesticida dovodi do značajnog zagađenja životne sredine narušavajući zdravlje ljudi tako što ulaze u lanac ishrane [1]. Sa druge strane, otpadne vode prehrambene industrije predstavljaju jedan od vodećih zagađivača životne sredine usled prisustva velike količine organskih i neorganskih materija [2].

Proizvodnja šećera zauzima značajno mesto u prehrambenoj industriji. Godišnja proizvodnja u Evropi dostiže približno 17 miliona tona samo kada je u pitanju proizvodnja upotrebom šećerne repe kao sirovine. Smatra se da je za proizvodnju 1 t šećera potrebno 7 t šećerne repe, pri čemu nastaje između 0,25 i 0,35 t melase [3].

S obzirom na to da melasa sadrži veliki udeo šećera vrši se proces desaharifikacije jonoizmenjivačkom hromatografijom kako bi se dobila maksimalna količina šećera. Prolaskom melase kroz kolonu saharoza se zadržava u koloni i naknadno ispira dok se nesaharozna jedinjenja, kao jonske komponente, odbacuju, izlaze iz kolone te predstavljaju rafinat [4]. Rafinat ima manju koncentraciju šećera od melase, veći udeo jona, naročito natrijuma i kalijuma, tamniju boju, te manju ekonomsku vrednost. Međutim, udeo šećera u rafinatu je relativno visok i iznosi oko 15%, iako varira u zavisnosti od porekla šećerne repe, kvaliteta i konzistencije melase, ali i primenjene proizvodne tehnologije [3].

S obzirom na to da rafinat kao efluent industrije šećera predstavlja veliko opterećenje za životnu sredinu, a istovremeno sadrži nutrijente pogodne za rast mikroorganizama, neophodno je ispitati mogućnost njegove upotrebe za proizvodnju biokontrolnih agenasa. Ovaj princip iskorišćenja otpada jedne industrije kao sirovine za novu proizvodnju predstavlja industrijsku simbiozu. Na ovaj način pogoni se uvezuju u kružnu mrežu tokova materije i energije, odnosno cirkularni metabolizam, čijom se implementacijom doprinosi konceptu cirkularne ekonomije [5].

Biološka kontrola je relativno novi koncept u poljoprivrednoj proizvodnji koji ima za cilj upotrebu bioloških agenasa u zaštiti biljaka od patogena kako bi se smanjila upotreba konvencionalnih hemijskih pesticida. Mikrobiološki preparati za zaštitu bilja imaju niz prednosti u odnosu na hemijske pesticide, a neke od njih su: visoka efikasnost, specifičnost prema ciljanom patogenu, višestruki mehanizmi delovanja, bezbednost po životnu sredinu i dr. Bakterije roda *Bacillus* se najčešće koriste kao aktivne komponente biokontrolnih preparata usled brze adaptacije uslovima sredine, sposobnosti sporulacije, kratkog generacijskog vremena, te sposobnosti produkcije širokog spektra metabolita kao što su antibiotici, enzimi i biosurfaktanti [6].

Biljne bolesti izazvane patogenim bakterijama i gljivama izazivaju velike ekonomske gubitke širom sveta. Bakterijska oboljenja biljaka predstavljaju veliki problem u poljoprivrednoj proizvodnji zbog kratkog generacijskog vremena, odnosno brzog razmnožavanja i širenja patogena, te teškog suzbijanja infekcije i rastuće rezistencije na konvencionalne pesticide [7].

Bakterijska pegavost jedna je od najdestruktivnijih bolesti paprike i paradajza u smislu postojanosti infekcije i ekonomskih gubitaka do kojih dovodi. Izazivači ove bolesti mogu biti vrste *Xanthomonas euvesicatoria* i *Xanthomonas gardneri*. Ipak, *Xanthomonas euvesicatoria* smatra se najraširenijim patogenom paprike i uzročnikom najvećih gubitaka [8]. Gubici izazvani ovim patogenom su obično veoma ozbiljni ako se infekcija javi u ranoj fazi rasta [9]. Simptomi infekcije su lezije koje se javljaju na listovima, stabljikama i plodovima. Najčešći način širenja infekcije je semenom, zaraženim ostacima useva, kao i putem kiše i navodnjavanjem. Uobičajne metode suzbijanja ovog patogena podrazumevaju hemijske tretmane baktericidima na bazi bakra, čija učestala upotreba dovodi do pojave rezistentnih sojeva *Xanthomonas euvesicatoria* [6]. Još jedna bakterija iz roda *Xanthomonas* koja nanosi veliku štetu poljoprivrednim usevima je *Xanthomonas campestris*. Crna trulež kupusnjača izazvana ovim bakterijskim patogenom smatra se najrazornijom bolešću biljaka iz porodice kupusnjača širom sveta [10].

Tipični simptomi crne truleži su lezije u obliku slova V koje se manifestuju na ivici lista, uzrokujući zatamnjenje vena listova kupusnjača. Sprečavanje crne truleži je teško i oslanja se na upotrebu zdravog sadnog materijala i eliminaciju drugih potencijalnih izvora patogena, te tretmane antibioticima i pesticidima na bazi bakra, i u krajnjem slučaju na rotaciju useva [11-12].

Kada su u pitanju patogene gljive, jednim od najvećih štetočina za useve kukuruza, pamuka i kikirikija smatra se *Aspergillus flavus*. Izveštajima Evropske komisije potvrđena je značajna štetnost kontaminacije mikotoksinima koja uzrokuje globalne gubitke useva u opsegu od 5% do 10% godišnje. Sojevi vrste *Aspergillus flavus* pokazuju visok potencijal produkcije aflatoksina. Sa staništa bezbednosti hrane, od četiri grupe aflatoksina (B1, B2, G1 i G2) najopasnijim se smatra aflatoksin B1, koji je okarakterisan kao kancerogen grupe 1 [13].

Cilj ovog rada bio je ispitivanje potencijala rafinata iz proizvodnje šećera kao osnove medijuma za proizvodnju biokontrolnih agenasa na bazi soja *Bacillus velezensis* IP22, u odnosu na hranljivi bujon kao komercijalnog sintetičkog medijuma za umnožavanje bakterija, u cilju suzbijanja bakterijskih i fungalnih patogena *Xanthomonas campestris* Mn 7-2, *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 i *Aspergillus flavus* SA2B SS.

Eksperimentalni deo

Proizvodni mikroorganizam i fitopatogeni

Kao proizvodni mikroorganizam u ovom istraživanju je primenjen soj *Bacillus velezensis* IP22 [6]. Kao test mikroorganizmi primenjeni su fitopatogeni *Xanthomonas campestris* Mn 7-2 [14], *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 [6] i *Aspergillus flavus* SA2B SS [13], koji izazivaju crnu trulež kupusnjača, bakterioznu pegavost paprike i paradajza i proizvode aflatoksin B1 u kukuruzu.

Kultivacioni medijumi i uslovi kultivacije

Inokulum proizvodnog mikroorganizma *Bacillus velezensis* IP22 pripremljen je umnožavanjem na tečnoj sintetičkoj podlozi hranljivi bujon (Himedia Laboratories, Indija; 28°C, 150 rpm, 48 h). Kao kultivacioni medijumi primenjeni su kompleksna hranljiva podloga na bazi rafinata iz proizvodnje šećera (razblažena česmenskom vodom u odnosu 1:3 (v/v)) i hranljivi bujon kao sintetički komercijalni medijum. Hranljive podloge su sterilisane autoklaviranjem (121°C, 1 bar, 20 min). Kultivacija proizvodnog mikroorganizma je vršena na laboratorijskoj tresilici (28°C, 150 rpm, spontana aeracija, 96 h).

Testiranje antimikrobne aktivnosti

Antimikrobna aktivnost uzoraka kultivacionih tečnosti *Bacillus velezensis* IP22 vršena je primenom disk-difuzione metode (protiv bakterijskih patogena) ili primenom difuzione metode sa bunarićima (protiv patogene gljive). Suspenzije patogena su pripremljene primenom sterilisanog fiziološkog rastvora (10^6 CFU/mL za bakterijske patogene, 10^5 spora/mL za fungalnog patogena) i zasejane (1 mL) u odgovarajuće hranljive podloge za testiranje antimikrobne aktivnosti (*YMA - yeast maltose agar* [14] za bakterijske patogene, *SMA (Sabouraud maltose agar*, Himedia Laboratories, Indija) za patogene gljive.

Na osnovu prethodnog iskustva Laboratorije za biohemijsko inženjerstvo u radu sa sojevima Xanthomonas roda uočeno je da nutrijenti sadržani u YMA podlozi odgovaraju metaboličkim potrebama ovih bakterija.

Na ovoj podlozi primećen je bogat rast pomenutih bakterija, dok je na neagarizovanoj podlozi istog sastava utvrđena značajno veća sinteza ksantana kao glavnog sekundarnog metabolita u poređenju sa drugim polusintetičkim podlogama. Zbog toga je u okviru Laboratorije za biohemijsko inženjerstvo dugogodišnja praksa primena ove podloge za čuvanje i umnožavanje bakterija roda Xanthomonas. Testiranje antimikrobne aktivnosti je vršeno u tri ponavljanja (3x10 µL - antibakterijska aktivnost, 3x100 µL - antifungalna aktivnost). Inkubacija je vršena 48 h za bakterijske patogene i 120 h za patogene gljive na temperaturi 26°C, nakon čega je usledilo merenje prečnika zona inhibicije.

Statistička obrada eksperimentalnih podataka

Eksperimentalni podaci analizirani su primenom nekoliko statističkih testova (ANOVA - analiza varijanse, Dankanov test višestrukih poređenja). Svi testovi su vršeni na nivou statističke značajnosti od 95% primenom softverskog paketa Statistica 13.2 (Dell, SAD).

Rezultati i diskusija

U cilju ispitivanja mogućnosti primene rafinata kao otpadnog toka industrije šećera kao potencijalne osnove medijuma za proizvodnju biokontrolnih agenasa, gajenje proizvodnog mikroorganizma *Bacillus velezensis* IP22 je vršeno na medijumu koji sadrži rafinat, dok je kao standardni sintetički medijum koji se uobičajeno koristi za gajenje bakterija primenjen hranljivi bujon. Kao indikatori biokontrolne aktivnosti ovgo bioprocesa posmatrani su prečnici zona inhibicije dobijeni testiranjem antimikrobne aktivnosti kulturelne tečnosti protiv tri fitopatogena: *Xanthomonas campestris* Mn 7-2, *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 i *Aspergillus flavus* SA2B SS. Kada je u pitanju biološka kontrola, delovanje biokontrolnog preparata protiv šireg spektra bakterijskih i fungalnih patogena se smatra prednošću budući da se isti preparat može koristiti za tretman i suzbijanje biljnih bolesti različitog porekla [15]. Stoga su u okviru ovog rada razmatrane dve nezavisne promenljive koje utiču na biokontrolnu aktivnost: medijum primenjen za kultivaciju proizvodnog mikroorganizma i testirani fitopatogen. Rezultati analize varijanse uticaja pomenutih nezavisnih promenljivih na prečnike zona inhibicije kao zavisnu promenljivu prikazani su u Tabeli 1.

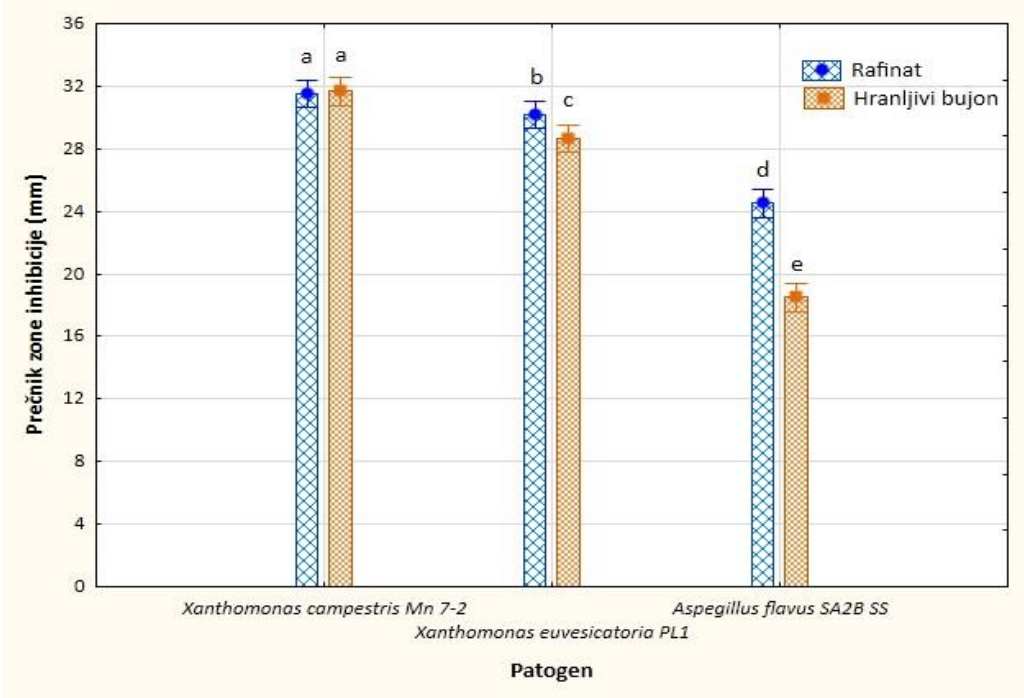
Tabela 1. Vrednosti odabranih parametara dobijenih analizom varijanse uticaja medijuma primenjenih za kultivaciju proizvodnog mikroorganizma i testiranih fitopatogena na antimikrobnu aktivnost protiv fitopatogena Xanthomonas campestris Mn 7-2, Xanthomonas euvesicatoria PL1 i Aspergillus flavus SA2B SS

Parametar	SS	MS	DF	F	*p*-vrednost
Odsečak	13612,50	13612,50	1	27225,00	**<0,0001**
Medijum	26,89	26,89	1	53,78	**<0,0001**
Patogen	338,08	169,04	2	338,08	**<0,0001**
Medijum*Patogen	30,53	15,26	2	30,53	**<0,0001**
Greška	6,00	0,50	12		

SS - suma kvadrata (*sum of squares*), MS - srednji kvadrat (*mean squares*), DF - broj stepeni slobode (*degrees of freedom*)

Prema rezultatima prikazanim u Tabeli 1, obe nezavisne promenljive (medijum za kultivaciju proizvodnog mikroorganizma i testirani fitopatogeni), kao i njihova interakcija, pokazuju statistički značajan uticaj na prečnike zona inhibicije kao zavisnu promenljivu na nivou značajnosti od 99%, uz *p*-vrednosti manje od 0,01.

Kako bi se utvrdili specifični nivoi uticaja kombinacije nezavisnih promenljivih na zavisnu promenljivu, primenjen je Dankanov test višestrukih poređenja, sa ciljem utvrđivanja homogenih grupa kombinacija nezavisnih promenljivih, čiji rezultati su prikazani na Slici 1. Ista slova iznad odgovarajuće kombinacije medijum-fitopatogen označavaju istu homogenu grupu, odnosno isti nivo statističke značajnosti u pogledu uticaja na zavisnu promenljivu (prečnike zona inhibicije). Prema rezultatima prikazanim na Slici 1, nije postojala statistički značajna razlika između primenjenih medijuma za kultivaciju proizvodnog mikroorganizma *Bacillus velezensis* IP22 u pogledu antibakterijske aktivnosti protiv fitopatogena *Xanthomonas campestris* Mn 7-2, budući da se pomenute dve kombinacije nezavisnih promenljivih nalaze na istom nivou statističke značajnosti. Prečnici zona inhibicije dobijeni testiranjem antimikrobne aktivnosti protiv fitopatogena *Xanthomonas campestris* Mn 7-2 iznosili su 31,50±0,87 mm kada je rafinat iz proizvodnje šećera primenjen kao osnova kultivacionog medijuma, i 31,67±0,58 mm kada je kao kultivacioni medijum primenjen hranljivi bujon. Ovi rezultati ukazuju na mogućnost zamene sintetičkog hemijski definisanog medijuma kompleksnim medijumom na bazi industrijskog otpada, budući da se oba nalaze na istom nivou statističke značajnosti u pogledu uticaja na zavisnu promenljivu (biokontrolnu aktivnost protiv fitopatogena *Xanthomonas campestris* Mn 7-2). Sa druge strane, u slučaju testiranja antimikrobne aktivnosti protiv fitopatogena *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 i *Aspergillus flavus* SA2B SS, primena kultivacionog medijuma na bazi rafinata iz proizvodnje šećera dala je značajno bolje rezultate u pogledu rezultujućih prečnika zona inhibicije u poređenju sa hranljivim bujonom kao sintetičkim medijumom. U slučaju fitopatogena *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 prečnici zona inhibicije su iznosili 30,17±1,26 mm i 28,67±0,58 mm za medijum na bazi rafinata i hranljivi bujon, redom. Još veća razlika u pogledu biokontrolne aktivnosti primenom pomenutih medijuma uočena je kod fitopatogena *Aspergillus flavus* SA2B SS, gde su prečnici zona inhibicije iznosili 24,50±0,00 mm i 18,50±0,00 mm za medijum na bazi rafinata i hranljivi bujon, redom.



Slika 1. Rezultati testiranja antimikrobne aktivnosti biokontrolnih agenasa na bazi Bacillus velezensis IP22 proizvedenih primenom rafinata iz proizvodnje šećera i hranljivog bujona protiv fitopatogena Xanthomonas campestris Mn 7-2, Xanthomonas euvesicatoria PL1 i Aspergillus flavus SA2B SS (Dankanov test višestrukih poređenja)

Slični rezultati u pogledu pogodnosti primene otpadnih tokova industrije kao osnove medijuma za proizvodnju biokontrolnih agenasa na bazi *Bacillus* spp. dobijeni su primenom efluenata proizvodnje vina [2,16], mlečne industrije [2], kao i prerade voća [17]. Osim toga, primena otpadnih industrijskih tokova za proizvodnju biokontrolnih agenasa ispitana je i u okviru većih proizvodnih kapaciteta u slučaju proizvodnje bioinsekticida na bazi *Bacillus thuringiensis* primenom otpadnih voda industrije skroba [18]. Relativno mali broj objavljenih radova u ovoj oblasti ukazuje na neophodnost daljih istraživanja sa ciljem primene principa cirkularne ekonomije u proizvodnji biokontrolnih agenasa kroz iskorišćenje različitih otpadnih materija, prvenstveno prehrambene industrije, kao medijuma za umnožavanje mikroorganizama i sintezu njihovih metabolita. Osim činjenice da se ovakvim pristupom doprinosi rešavanju problema tretmana/odlaganja industrijskog otpada, uz njegovo maksimalno iskorišćenje kao vrednog resursa za dobijanje proizvoda sa dodatom vrednošću, na ovaj način se takođe postižu značajne ekonomske uštede u proizvodnji biokontrolnih agenasa. To doprinosi većoj konkurentnosti biokontrolnih preparata na tržištu, čime se rešava jedan od osnovnih problema njihove šire primene, a to je visoka cena u poređenju sa hemijskim sredstvima za zaštitu bilja.

Zaključak

U okviru ovog rada ispitana je mogućnost primene rafinata, otpadnog toka proizvodnje šećera, kao osnove medijuma za proizvodnju biokontrolnih agenasa na bazi bakterijskog soja *Bacillus velezensis* IP22. Na osnovu rezultata testiranja antimikrobne aktivnosti protiv bakterijskih i gljivičnih patogena zaključeno je da su približno isti rezultati u pogledu biokontrolne aktivnosti protiv patogena crne truleži kupusnjača *Xanthomonas campestris* Mn 7-2 dobijeni primenom medijuma na bazi rafinata i hranljivog bujona kao komercijalne sintetičke podloge, dok je u slučaju patogena bakteriozne pegavosti paprike i paradajza *Xanthomonas euvesicatoria* PL1 i aflatoksigene plesni kukuruza *Aspergillus flavus* SA2B SS dokazana bolja efikasnost biokontrolnih agenasa proizvedenih primenom medijuma na bazi rafinata. Rezultati ovog istraživanja mogu da posluže kao osnova za razvoj bioprocesnog rešenja koje primenjuje principe cirkularne ekonomije uz iskorišćenje otpadnih materija prehrambene industrije kao hranljive podloge za proizvodnju biokontrolnih agenasa. Detaljna tehno-ekonomska analiza je neophodna sa ciljem utvrđivanja isplativosti zamene sintetičkog medijuma predloženim kompleksnim medijumom, kao i detaljno ispitivanje mehanizama delovanja proizvedenih biokontrolnih agenasa na bazi *Bacillus velezensis* IP22 *in vitro*, *in vivo* i u realnim uslovima primene (u plastenicima i u polju).

Zahvalnica

Ovaj rad je podržan od strane programa 451-03-47/2023-01/200134 Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije, kao i u okviru projekata 142-451-3187/2022-01/01 i 142-451-2365/2022-01/01 finansiranih od strane Pokrajinskog sekretarijata za visoko obrazovanje i naučnoistraživačku delatnost AP Vojvodine.

Literatura

[1] Nicolopoulou-Stamati, P., Maipas, S., Kotampasi, C., Stamatis, P., & Hens, L. (2016). Chemical pesticides and human health: The urgent need for a new concept in agriculture. *Frontiers in Public Health*, *4*, 148.

[2] Dmitrović, S., Pajčin, I., Vlajkov, V., Grahovac, M., Jokić, A., & Grahovac, J. (2022). Dairy and wine industry effluents as alternative media for the production of *Bacillus*-based biocontrol agents. *Bioengineering*, *9*(11), 663.

[3] Schmid, M.T., Song, H., Raschbauer, M., Emerstorfer, F., Omann, M., Stelzer, F.P., & Neureiter, M. (2019). Utilization of desugarized sugar beet molasses for the production of poly(3-hydroxybutyrate) by halophilic *Bacillus megaterium* uyuni S29. *Process Biochemistry*, *86*, 9-15.

[4] Đorđević, M. (2020). Redukovanje sadržaja nesaharoznih jedinjenja u melasi šećerne repe primenom modifikovanih mineralnih i celuloznih adsorbenata. Doktorska disertacija, Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Srbija.

[5] Neves, A., Godin, R., Azevedo, S.G., & Matias, J.C.O. (2020). A comprehensive review of industrial symbiosis. *Journal of Cleaner Production*, *247*, 119113.

[6] Pajčin, I., Vlajkov, V., Frohme, M., Grebinyk, S., Grahovac, M., Mojicevic, M., & Grahovac, J. (2020). Pepper bacterial spot control by *Bacillus velezensis*: Bioprocess solution. *Microorganisms*, *8*(10), 1463.
[7] Miller, S.A., Ferreira, J.P., & LeJeune, J.T. (2022). Antimicrobial use and resistance in plant agriculture: A One health perspective. *Agriculture*, *12*, 289.
[8] Šević, M., Gašić, K., Ignjatov, M., Mijatović, M., Prokić, A., & Obradović, A. (2019). Integration of biological and conventional treatments in control of pepper bacterial spot. *Crop Protection*, *119*, 46-51.
[9] Potnis, N., Timilsina, S., Strayer, A., Shantharaj, D., Barak, J.D., Paret, M.L., Vallad, G.E., & Jones, J.B. (2015). Bacterial spot of tomato and pepper: Diverse *Xanthomonas* species with a wide variety of virulence factors posing a worldwide challenge. *Molecular Plant Pathology*, *16*(9), 907-920.
[10] Schaad, N.W., & Dianese, J.C. (1981). Cruciferous weeds as sources of inoculum of *Xanthomonas campestris* in black rot of crucifers. *Phytopathology*, *71*, 1215-1220.
[11] Vicente, J.G., & Holub, E.B. (2013). *Xanthomonas campestris* pv. *campestris* (cause of black rot of crucifers) in the genomic era is still a worldwide threat to brassica crops. *Molecular Plant Pathology*, *14*(1), 2-18.
[12] Singh, D.P., Dhar, S., & Yadav, D.K. (2010). Effect of endophytic bacterial antagonists against black rot disease of cauliflower caused by *Xanthomonas campestris* pv. *campestris*. *Indian Phytopathology*, *63*, 122-126.
[13] Vlajkov, V., Grahovac, M., Budakov, D., Loc, M., Pajčin, I., Milić, D., Novaković, T., & Grahovac, J. (2021). Distribution, genetic diversity and biocontrol of aflatoxigenic *Aspergillus flavus* in Serbian maize fields. *Toxins*, *13*(10), 687.
[14] Grahovac, J., Pajčin, I., Vlajkov, V., Rončević, Z., Dodić, J., Cvetković, D., & Jokić, A. (2021). *Xanthomonas campestris* biocontrol agent: Selection, medium formulation and bioprocess kinetic analysis. *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, *27*(2), 131-142.
[15] Shafi, J., Tian, H., & Ji, M. (2017). *Bacillus* species as versatile weapons for plant pathogens: a review. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*, *31*(3), 446-459.
[16] Pajčin, I., Vlajkov, V., Loc, M., Dodić, J., Grahovac, M., & Grahovac, J. (2022). Valorization of barrel washing winery wastewater through production of microbial biocontrol agents. *Acta Periodica Technologica*, *53*(1), 223-230.
[17] Pajčin, I., Vlajkov, V., Dmitrović, S., Jokić, A., Grahovac, M., Dodić, J., & Grahovac, J. (2022). Distillery fruit waste as a substrate for biocontrol agents production. Proceeding of the 27th Biotechnology Counseling, 25-26. March 2022, Čačak, Republic of Serbia, 315-320.
[18] Kumar, L.R., Ndao, A., Valéro, J., & Tyagi, R.D. (2019). Production of *Bacillus thuringiensis* based biopesticide formulation using starch industry wastewater (SIW) as substrate: A techno-economic evaluation. *Bioresource Technology*, *294*, 122144.

KARAKTERIZACIJA OTPADNOG GLICEROLA IZ PROIZVODNJE BIODIZELA

Ida Zahović, Jelena Dodić, Zorana Trivunović

Univerzitet u Novom Sadu, Tehnološki fakultet Novi Sad, Katedra za biotehnologiju,
Bulevar cara Lazara 1, 21000 Novi Sad
e-mail adresa: ida.zahovic@uns.ac.rs

Izvod

Enormna upotreba fosilnih goriva dovela je do globalnog ekološkog poremećaja. Ograničene količine i negativni efekti tečnih fosilnih goriva na kvalitet životne sredine i zdravlje ljudi, doveli su do potražnje za alternativnim, obnovljivim izvorima energije kao što je biodizel. Biodizel se sve više koristi kao zamena za fosilna goriva širom sveta, a sve intenzivnija proizvodnja biodizela za posledicu ima generisanje značajnih količina efluenata koji sadrže neiskorišćeni katalizator, glicerol, metanol, sapune, a u tragovima mogu biti prisutni i peptidi, lecitin, proteini i fosfolipidi. Kao najznačajniji nusproizvod prilikom proizvodnje biodizela izdvaja se otpadni glicerol, koji pored glicerola, u svom sastavu sadrži i brojne nečistoće. Otpadni glicerol nastaje u količini od 10% do 20% u odnosu na zapreminu proizvedenog biodizela, što ukazuje na to da se efluent generiše u značajnim količinama. Kako je odlaganje neprečišćenog glicerola u životnu sredinu ekološki neprihvatljivo, potrebno je analizirati njegov sastav i karakteristike, te pronaći adekvatno rešenje za njegovo prečišćavanje ili primenu u neprečišćenom obliku. Cilj ovog rada je objedinjavanje i analiziranje podataka iz dostupne naučne i stručne literature koji se odnose na fizičko-hemijske karakteristike otpadnog glicerola iz proizvodnje biodizela, sa dodatnim ciljem sagledavanja i procene mogućnosti njegovog iskorišćenja.

Ključne reči: zaštita životne sredine, proizvodnja biodizela, otpadni glicerol, karakterizacija, upravljanje otpadom.

Uvod

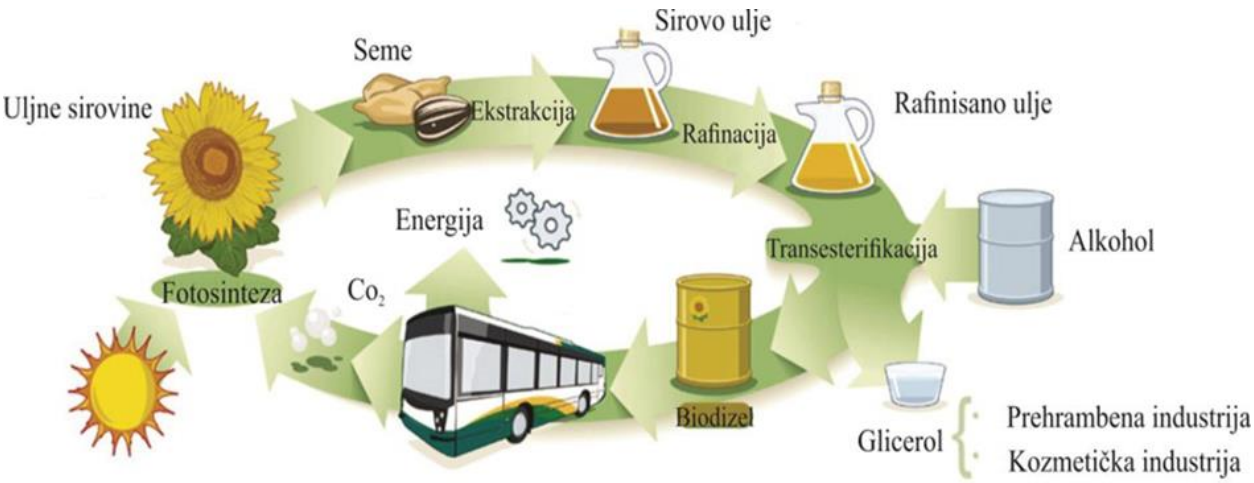
Svetska populacija beleži rapidni porast iz dana u dan, a prema predviđanjima stručnjaka očekuje se da će do 2030. godine broj stanovnika u svetu dostići 8,5 milijardi [1]. Jasno je da sa povećanjem broja stanovnika rastu i potrebe za hranom, ali i drugim proizvodima koji se svakodnevno koriste što neminovno dovodi do povećanja obima industrijske proizvodnje. Ubrzana industrijalizacija i intenziviranje poljoprivredne proizvodnje, koje su uzrokovane porastom broja stanovnika i zahtevima potrošačkog društva, odgovorne su za eksploataciju prirodnih resursa i istovremeno generisanje različitih otpadnih tokova. Poslednjih nekoliko decenija velika pažnja posvećuje se primeni obnovljivih izvora energije kako bi se minimizovala degradacija kvaliteta životne sredine i kako bi se zaustavilo nekontrolisano korišćenje neobnovljivih izvora energije kojih je sve manje, a čije su količine ograničene [2].

Obnovljivi izvori energije predstavljaju prirodan, neiscrpan izvor energije čija je brzina trošenja manja od brzine obnavljanja. Ove izvore čine solarna energija, energija vetra, hidroenergija, energija biomase, energija pokretanja morske vode, geotermalna energija i nuklearna fuzija [3]. Iz dana u dan biomasa postaje sve popularniji i prihvaćeniji izvor energije širom sveta. Pod energijom biomase podrazumeva se energija koja se oslobađa sagorevanjem raznih organskih materijala kao što su drvo, kora, poljoprivredni i drugi ostaci, ali i biogoriva, biodizel i bioetanol, koja su dobijena biotehnološkim putem iz ovih sirovina kao obnovljivih resursa.

Među obnovljivim izvorima energije posebno se ističe biodizel, koji se sve više koristi kao zamena za fosilna goriva širom sveta [4]. Primena biodizela, u poređenju sa fosilnim dizelom, obezbeđuje prednosti iz niza različitih aspekata, i to tehničkog, ekološkog, energetskog i ekonomskog aspekta. Pored biorazgradivosti, prednost biodizela kao obnovljivog goriva ogleda se i u smanjenju emisije ugljenik(IV)-oksida, suspendovanih čestica i ugljenik(II)-oksida. Upravo zbog niza prednosti biodizela došlo je do intenziviranja njegove proizvodnje. Iako primena ovog obnovljivog izvora energije poseduje niz prednosti, sve veća proizvodnja za posledicu ima generisanje značajne količine efluenata. Ispuštanje ovih efluenata u životnu sredinu može da dovede do zagađenja voda, degradacije zemljišta, kao i uništavanja vegetacije [5].
Svakodnevno povećanje razmera proizvodnje biodizela, a samim tim i količine generisanih otpadnih tokova ukazuju na potrebu za njihovom valorizacijom kako bi se održala isplativost proizvodnog postupka [6]. Analiza sastava i karakteristika efluenata iz proizvodnje biodizela predstavlja neophodan korak koji vodi ka pronalaženju ekonomski i ekološki prihvatljivih rešenja za njihovu valorizaciju.
Cilj ovog rada je objedinjavanje i analiziranje podataka iz dostupne naučne i stručne literature koji se odnose na sastav, odnosno, fizičko-hemijske karakteristike otpadnog glicerola, kao najznačajnijeg nusproizvoda industrije biodizela, sa dodatnim ciljem sagledavanja i procene mogućnosti njegovog iskorišćenja.

Glicerol kao nusproizvod u proizvodnji biodizela

Biodizel predstavlja smešu metil-estara viših masnih kiselina, koji nastaju iz triacilglicerola ili slobodnih masnih kiselina iz ulja ili masti biljnog i životinjskog porekla i metanola ili etanola reakcijama transesterifikacije i esterifikacije. Premda se u svetu koriste životinjske masti, ulja algi i sirova i korišćena ulja i masti, za proizvodnju biodizela, najčešća sirovina u ovoj industriji su jestiva ulja dobijena ceđenjem uljarica [7]. Poznato je više načina za proizvodnju biodizela, međutim, nezavisno od vrste sirovine korišćene za proizvodnju biodizela i primenjenog postupka, glicerol se dobija kao glavni nusproizvod [8]. Životni ciklus biodizela predstavljen je na slici 1 [9].



Slika 1. Životni ciklus biodizela

Postupak dobijanja biodizela se odigrava u nekoliko faza, a prva među njima je priprema reaktanata. Nakon pripreme, smeše metanol-katalizator i ulje, u odgovarajućem molskom odnosu, uvode se u reaktor za reakciju transesterifikacije. Transesterifikacija se odvija na temperaturi ključanja alkohola i atmosferskom pritisku. Po završetku transesterifikacije reakciona smeša se transportuje do separatora radi odvajanja sporednog proizvoda glicerola od metil-estara. Izdvojeni metil-estri se odvode na prečišćavanje ispiranjem vode na sobnoj temperaturi, radi otklanjanja zaostalog katalizatora, glicerola, metanola i sapuna, uz centrifugiranje i sušenje. U dekanter se izdvaja otpadni glicerol zajedno sa neiskorišćenim katalizatorom i nastalim sapunima [10]. Glicerol se u proizvodnji biodizela generiše u količini od 10% do 20% u odnosu na zapreminu proizvedenog biodizela. U sirovoj formi uglavnom sadrži nečistoće čiji sastav i količina zavise od procesa proizvodnje i sirovine koja se koristi prilikom proizvodnje [11].

Dok se čist glicerol smatra značajnom komercijalnom sirovinom sa širokom primenom u farmaceutskoj, kozmetičkoj, hemijskoj i prehrambenoj industriji, otpadni glicerol predstavlja potencijalnu značajnu sirovinu za neke nove procese. Otpadni glicerol se na samom početku industrijskog dobijanja biodizela plasirao na tržište u neprečišćenom obliku, a primenu je pronašao u automobilskoj, duvanskoj, papirnoj i tekstilnoj industriji [12]. Međutim, da bi se mogao upotrebiti u kozmetičkoj, farmaceutskoj i prehrambenoj industriji otpadni glicerol je potrebno dodatno prečistiti [13]. Visoki troškovi prečišćavanja koji prethode njegovoj upotrebi u prehrambenoj i farmaceutskoj industriji nalaze se među osnovnim razlozima zbog kojih se ogromna sredstva i veliki napori ulažu u istraživanja vezana za pronalazak adekvatne alternative za iskorišćenje otpadnog glicerola [14].

Fizičko-hemijske karakteristike otpadnog glicerola

Glicerol koji se generiše prilikom proizvodnje biodizela obično sadrži i prateće nečistoće, a sam sastav otpadnog glicerola zavisi od više faktora zbog čega ga je teško precizno definisati [15, 16]. Pored glicerola, otpadni glicerol iz industrije biodizela može da sadrži vodu, organske i neorganske soli, sapune, alkohol, tragove glicerida, bojene materije, slobodne masne kiseline i druge organske neglicerolske materije [11, 17]. Karakteristike čistog, odnosno komercijalnog glicerola, kao i otpadnog glicerola iz proizvodnje biodizela prikazane su u tabeli 1 [15-20].

Tabela 1. Karakteristike čistog i otpadnog glicerola

Parametar	Jedinica	Čist glicerol	Otpadni glicerol
Sadržaj glicerola	%(w/w)	>99,90	15,00-90,00
Gustina	g/cm^3	1,31	1,01-1,20
Viskoznost	(mPa·s)	930,00	1213,00
pH	(1)	6,40	2,00-10.80
Boja	-	bezbojan	braon
Sadržaj pepla	%(w/w)	-	2,70-6,34
Sadržaj vode	%(w/w)	-	1,00-28,70
Sadržaj sapuna	%(w/w)	-	20,50-31,40
Sadržaj metanola	%(w/w)	-	6,20-12,60
Sadržaj natrijuma	% (w/w)	0,0025	0,09-1,940
Sadržaj kalijuma	% (w/w)	0,087	0,1-3,94
Sadržaj kalcijuma	% (w/w)	-	0,0004-0,016
Sadržaj magnezijuma	% (w/w)	-	0,003-0,013
Sadržaj sumpora	% (w/w)	-	0,001-0,013
Sadržaj fosfora	% (w/w)	-	0,001-0,014
Sadržaj ukupnog azota	% (w/w)	-	0,04-1,20

Teorijski gledano, glicerol je organsko jedinjenje hemijske formule $C_3H_8O_3$. Javlja se u vidu bistre, bezbojne, viskozne tečnosti slatkastog ukusa ali bez mirisa i potpuno je netoksičan za ljude kao i životnu sredinu [21]. Čist, odnosno komercijalni glicerol čistoće je do 99,90% (w/w). Prema podacima iz tabele 1 sadržaj glicerola u otpadnom glicerolu iz proizvodnje biodizela kreće se od 15%(w/w) do 90%(w/w) [15, 16]. Hu i saradnici [19] su ispitivali sastav pet različitih uzoraka otpadnog glicerola dobijenih iz proizvodnje biodizela gde su kao sirovine korišćena sojina ulja i različita otpadna ulja. Prema rezultatima ovog istraživanja sadržaj glicerola u uzorcima otpadnog glicerola kretao se od 22,9%(w/w) do 63,0%(w/w). Pomenuti uzorci poseduje veću čistoću u poređenju sa uzorcima otpadnog glicerola iz proizvodnje biodizela korišćenih u istraživanjima kanadskih stručnjaka gde je sadržaj glicerola iznosio 15,4%(w/w) i 30,2%(w/w) [22].

Pod normalnim uslovima, glicerol ima molekulsku masu od 92,09 g/mol, gustinu 1,261 g/cm^3 [23] i viskozitet od 930 mPa·s. Sa druge strane, vrednost gustine otpadnog glicerola iz proizvodnje biodizela kreće se od 1,01 g/cm^3 do 1,20 g/cm^3, dok viskoznost ovog efluenta dostiže vrednost i do 1213 mPa·s [19, 20]. Prateće nečistoće prisutne u otpadnom glicerolu predstavljaju potencijalni razlog zbog kojeg su vrednosti navedenih parametara značajno drugačije u poređenju sa vrednostima za komercijalni glicerol [18].

Komercijalni glicerol karakteriše pH vrednost od oko 6,4, a vrednost ovog parametra se u okviru prethodno pomenutog istraživanja sa pet uzoraka otpadnog glicerola kretala u opsegu od 6,50 do 10,00 [19]. Povišen nivo alkalnosti zabeležen u otpadnom glicerolu posledica je prisustva ostataka katalizatora, kao što je NaOH, iz procesa transesterifikacije ulja [24]. Da proces proizvodnje biodizela i korišćenih sirovina značajno utiče na karakteristike otpadnog glicerola ukazuje i literaturni podatak da je kod određenih uzoraka zabeležena pH vrednost od 2 [20].

Sadržaj pepela u glicerolu pruža informacije o katalizatoru koji je korišćen u procesu transesterifikacije, pri čemu najveći deo prelazi u sastav glicerola, dok drugi deo ostaje u obliku natrijumove ili kalijumove soli. Prema dosadašnjim rezultatima naučnih istraživanja sadržaj pepela u otpadnom glicerolu dobijenom iz proizvodnje biodizela kreće se od 2,70% (w/w) do 6,34%(w/w) [19, 25].

Niži alkoholi, poput metanola i etanola, uobičajeno se koriste u proizvodnji biodizela, ali se u fazi odvajanja biodizela od glicerola uklanjaju. Sadržaj metanola u otpadnom glicerolu kreće se u opsegu od 6,20%(w/w) do 15,84%(w/w) [19, 24]. Ove vrednosti variraju i zavise od načina proizvodnje biodizela kao i od efikasnosti odvajanja glicerola od biodizela.

Čist, komercijalni glicerol odlikuje visok stepen prečišćenosti i kao takav ne sadrži metale nikako ili ih sadrži u tragovima. Prema podacima iz naučne literature, otpadni glicerol iz industrije biodizela sadrži određenu količinu metala poput natrijuma, kalcijuma, kalijuma, magnezijuma, ali i u njegovom sastavu takođe mogu biti prisutni i nemetali kao što su azot, fosfor i sumpor. Količine navedenih metala, izuzev natrijuma i kalijuma, obično se nalaze u otpadnom glicerolu u količini od 0,001%(w/w) do 1%(w/w), dok sadržaj natrijuma i kalijuma prelazi 1,50%(w/w) [19]. Podaci prikazani u tabeli 1 ukazuju na to da su kalijum i natrijum najzastupljeniji metali u otpadnom glicerolu iz proizvodnje biodizela. Analiziranjem sadržaja otpadnog glicerola ustanovljeno je da su od nemetala uglavnom prisutni azot, sumpor i fosfor, i to u koncentracijama do 1,20%(w/w), 0,013%(w/w), i 0,014%(w/w), redom. Prisustvo prethodno navedenih metala može se povezati sa solima koje zaostaju u otpadnom glicerolu a poreklom su iz procesa transesterifikacije, tačnije, od katalizatora korišćenih u ovom procesu. Najčešće se kao katalizatori prilikom procesa transesterifikacije koriste NaOH, CH_3KO ili KOH [25]. U zavisnosti od korišćenog katalizatora u procesu transesterifikacije dobija se otpadni glicerol različitog sastava u pogledu sadržaja soli, ali i metala čiji je sadržaj ranije diskutovan.

Uzimajući u obzir prethodno diskutovane vrednosti parametara kvaliteta otpadnog glicerola može se konstatovati da sastav otpadnog glicerola koji generiše industrija biodizela zavisi od sirovina korišćenih za proizvodnju biodizela, njihovog sastava, tehnologije dobijanja biodizela, ali i od korišćenih katalizatora. U zavisnosti od ulaznih sirovina i čitavog postupka za proizvodnju biodizela, sadržaj otpadnog glicerola i udeo pratećih nečistoća mogu se razlikovati u manjoj ili većoj meri. Upravo heterogen i nestandardan sastav otpadnog glicerola diktira njegovu dalju upotrebu, odnosno tretman [18].

Zaključak

Proizvodnja biodizela raste iz dana u dan i sa sobom povlači generisanje sve veće količine otpadnog glicerola čije ispuštanje u prirodne recipijente bez prethodne obrade izaziva brojne ekološke probleme. Visoki troškovi prečišćavanja i degradacija kvaliteta životne sredine razlozi su zbog kojih tržište i prirodno okruženje ne mogu da apsorbuju sve veće količine otpadnog glicerola, a budući da se sve više smatra otpadom teži se pronalasku adekvatne alternative za njegovo iskorišćenje. Prethodno diskutovani podaci o sastavu otpadnog glicerola iz proizvodnje biodizela sugerišu da navedeni nusproizvod pored glicerola, sadrži i određene metale, nemetale i mineralne materije. Uzimajući u obzir da izvori ugljenika, azota i fosfora predstavljaju najznačajnije nutrijente neophodne za rast i razmnožavanje mikroorganizama kao i za biosintezu visokovrednih proizvoda, otpadni glicerol iz proizvodnje biodizela poseduje odličan potencijal kao sirovina u biotehnologiji. Biotehnološko iskorišćenje otpadnog glicerola za dobijanje visokovrednih proizvoda značajno je sa ekonomskog aspekta jer dolazi do smanjnja troškova njihove proizvodnje usled veoma niske cene ovog supstrata. Pored toga, prednost njegove primene u biotehnologiji značajna je i sa ekološkog aspekta jer valorizacija otpadnog glicerola u biotehnološkoj proizvodnji utiče na smanjenje ekoloških problema izazvanih njegovim nakupljanjem u životnoj sredini.

Zahvalnica
Ovaj rad rezultat je istraživanja sprovedenih u okviru projekta 451-03-47/2023-01/200134 finansiranog od strane Ministarstva nauke, tehnološkog razvoja i inovacija Republike Srbije.

Literatura
[1] Warner, K.J., Jones, G.A. (2016). A population-induced renewable energy timeline in nine world regions. *Energy Policy*, *101*, 65-76.
[2] Cui, Y. (2022). The coordinated relationship among industrialization, environmental carrying capacity and green infrastructure: A comparative research of Beijing-Tianjin-Hebei region, China. *Environmental Development*, *44*, 100775.
[3] Ivanović, A.T., Trumić, B.T., Ivanov, S.Lj., Marjanović, S.R. (2014). Modelovanje uticaja temperature i vremena homogenizacionog žarenja na tvrdoću $PdNi_5$ legure, *Hemijska industrija, 68*(5), 597-603.
[4] Amjith, L., Bavanish, B. (2022, April). A review on biomass and wind as renewable energy for sustainable environment. *Chemosphere*, *293*, 133579.
[5] Knothe, G. (2005). *The Biodiesel Handbook*, 2nd Edition, Champaign, Ilinois.
[6] Wang, Z., Wu, J., Zhu, Li. (2017). Characterization of xanthan gum produced from glycerol by a mutant stain *Xanthomonas campestris* CCTCC M2015714, *Carbohydrate Polymers*, *157*, 521-526.
[7] Banković-Ilić, I.B., Stamenković, 0.S., Veljković, V.B. (2012). Biodiesel production from non-edible plant oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *16*, 3621– 3647
[8] Soriano, N.U., Venditti, R., Argyropoulos, D.S. (2009). Biodiesel synthesis via homogeneous Lewis acid-catalyzed transesterification. *Fuel*, *88*, 560–565.
[9] . Balachandran, G., Sendilvelan, S., Bhaskar, K. (2017). Comparative Evaluation of Usage of Methyl Esters of Jatropha and Fish Oil for Environmental Protection. *Journal of Materials and Environmental Sciences*, *8*(7), 2564-2571.
[10] Stamenković, I., Banković-Ilić, I., Stamenković, O., Veljković, V., Skala, D. (2009). Kontinualni postupci dobijanja biodizela. *Hemijska industrija*, *63*(1), 1–10.
[11] Ueoka, H., Katayama, T. (2001). *Process for preparing glycerol* (US 2001/0014763 A1). United States Patent 6288287.
[12] Quispe, C., Coronado, C., Carvalho, J. (2013). Glycerol - Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *27*, 475-493.
[13] Coronado, R., Carvalho, A., Quispe, A., Sotomonte, R. (2014). Ecological efficiency in glycerol combustion. *Applied Thermal Engineering*, *63*, 97-104.
[14] Hejna, A., Kosmela, Paulina, Formela, K., Piszczyk, L., Haponiuk, J. T. (2016). Potential applications of crude glycerol in polymer technology–Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *66*(C), 449-475.
[15] Nanda, M.R., Poirier, M. (2014). Purification of Crude Glycerol using Acidification: Effects of Acid Types and Product Characterization. *Austin Journal of Chemical Engineering*, *1*(1), 7.
[16] Trindade, R.A., Munhoz, A. P., Burket, C.A.V. (2015). Raw Glycerol as an Alternative Carbon Source for Cultivation of Exopolysaccharide-Producing Bacteria. *Journal of Applied Biotechnology, 3*(2), 61-73.
[17] Hájek, M., Skopal, F. (2010). Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production. *Bioresource technology*, *10*(9), 3242-3245.

[18] Thompson, J.C., He, B.B. (2006). Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feed stocks. *Applied Engineering in Agriculture*, *22*(2), 261–265.
[19] Hu, S., Luo, X., Wan, C., Li, Y. (2012). Characterization of crude glycerol from biodiesel plants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *60*, 5915– 5921.
[20] Kaur, J., Sarma, A.K., Jha, M.K., Gera, P. (2020). Valorisation of crude glycerol to value-added products: Perspectives of process technology, economics and environmental issues. *Biotechnology Reports*, *27*, e00487.
[21] Abu-Nawareg, M.M., Zidan, A.Z. (2020). Modification of Portland Cement Properties using Glycerin. *International Journal of Health Sciences and Research*, *10*, 168-178.
[22] Valerio, O., Horvath, T., Pond, C., Misra, M., Mohanty, A. (2015). Improved utilization of crude glycerol from biodiesel industries: Synthesis and characterization of sustainable biobased polyesters. *Industrial Crops and Products*, *78*, 141-147.
[24] Kong, P., Aroua, M.K., Daud, W. (2016). Conversion of crude and pure glycerol into derivatives: A feasibility evaluation. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, *63*, 533-555.
[24] Rodrigues, C., Santana, K.O., Nespeca, M.G., Oliveira, J.E., Maintinguer, S.I. (2016). Crude glycerol by transesterification process from used cooking oils: Characterization and potentialities on hydrogen bioproduction. *International Journal of Hydrogen Energy*, *41*, 14641-14651.
[25] Kumar, L.R., Yellapu, S.K., Tyagi, R.D., Zhang, X. (2019). A review on variation in crude glycerol composition, bio-valorization of crude and purified glycerol as carbon source for lipid production. *Bioresource Technology*, *293*(5), 122155.

ISTRAŽIVANJE EDAFSKIH KARAKTERISTIKA POŠUMLJENIH POVRŠINA U CILJU TIPOLOŠKE KLASIFIKACIJE STANIŠTA I OCENE STANJA ŽIVOTNE SREDINE KOMPLEKSA 'STEPIN LUG' – BEOGRAD

doc. dr Marina Vukin[1], doc. dr Radomir Mandić[1], MSc Goran Knežević[1], MSc Mladen Antić[2]

[1]Univerzitet Metropolitan Fakultet za primenjenu ekologiju 'Futura' Beograd, Požeška 83a marina.vukin@futura.edu.rs
[2]Udruženje šumarskih inženjera i tehničara Srbije, Beograd, K. Miloša 7a

Izvod

U radu su prikazani rezultati istraživanja edafskih uslova u veštački podignutim sastojinama četinara u šumskom kompleksu 'Stepin Lug', na području grada Beograda. Na osnovu fizičkih karakteristika zemljišta i rekonstrukcije prirodne potencijalne vegetacije određena je ekološko-tipološka pripadnost istraženih staništa: Ekološka jedinica tipične šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis typicum*) na eutrično-smeđem zemljištu na ilovastim sedimentima; Ekološka jedinica šume medunca i crnog jasena (*Orno-Quercetum virgilianae*) na humusno-silikatnom zemljištu na serpentinitu; Ekološka jedinica tipične šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis typicum*) na ilimerizovnom eutrično-smeđem zemljištu na ilovastim sedimentima i Ekološka jedinica tipične šume cera i medunca (*Orno-Quercetum cerridis virgilianae*) na humusno-silikatnom zemljištu na serpentinitu. Sprovedena istraživanja predstavljaju ključni parametar u sagledavanju stanja i ekološko-cenološke stabilnosti unešenih vrsta četinara u konkretnim uslovima.

Ključne reči: ekološki uslovi, edafske karakteristike, Stepin Lug

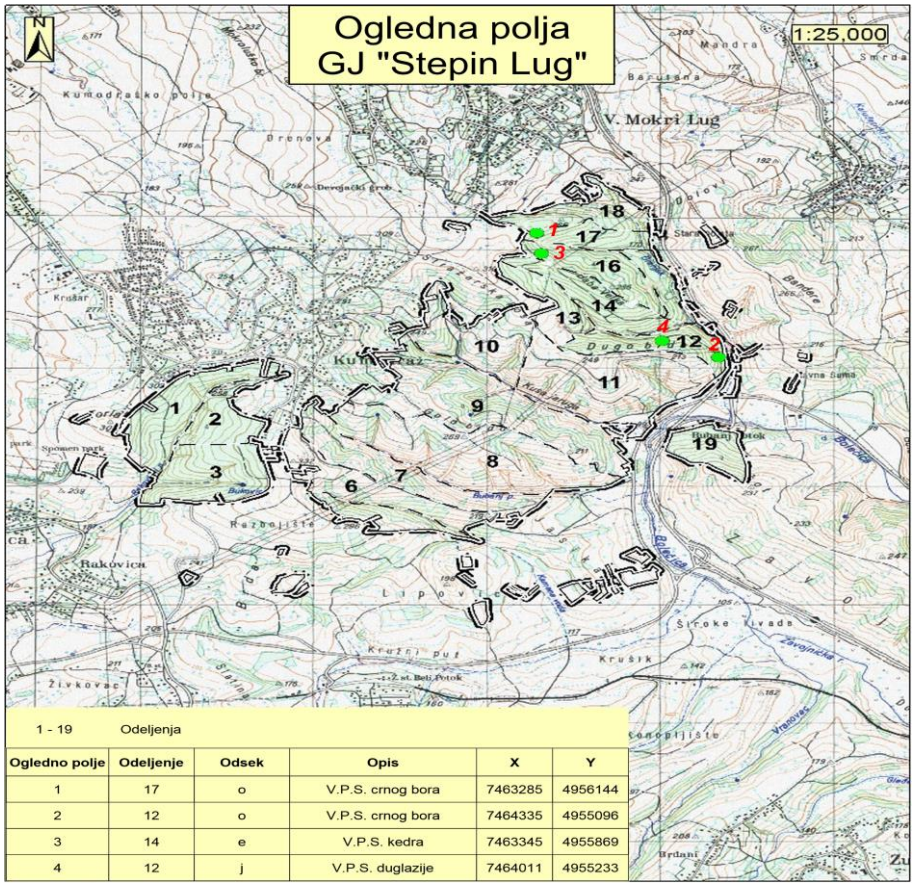
Uvod

Savremena koncepcija zaštite životne sredine urbanih područja podrazumeva očuvanje i unapređenje vitalnih elemenata biogeodiverziteta i ekološki vrednih ekosistema i predela [1,2]. Područje šumskog kompleksa 'Stepin Lug' obuhvata suburbanu zonu aglomeracije Beograda i predstavlja deo 'zelenog prstena' oko gradskog jezgra. U kontaktnom području nalaze se brojna gradska i prigradska naselja, kao i važni putni koridori. U prošlosti, ovaj prostor bio je golet ili je korišćen kao poljoprivredno zemljište. S obzirom na izraženu pedološku heterogenost područja Beograda, lokalitet odlikuje prisustvo složenog matičnog supstrata i veliki broj zemljišnih tvorevina koje prati znatan broj ekoloških varijanti [3]. Svojevremeno, u okviru plana ozelenjavanja grada Beograda (1956-1961), na delu kompleksa podignuta je park-šuma [4] sa prioritetno zaštitno-regulatornim i socijalnim funkcijama. Cilj i zadatak rada su definisanje ekološko-tipološke pripadnosti veštački podignutih sastojina četinara u kompleksu 'Stepin Lug', te utvrđivanje potencijala i funkcionalnog optimuma datih staništa u cilju ocene stanja životne sredine šire zone grada Beograda.

Objekat istraživanja i metodologija rada

Istraživanja su izvršena u 4 veštački podignute sastojine crnog bora (2 sastojine), atlaskog kedra i duglazije, u šumskom kompleksu 'Stepin Lug' (Gazdinska jedinica 'Stepin lug'[5]), u okviru jugoistočne suburbane zone grada Beograda, u periodu 2015-2020. godine.

Sastojine su starosti 65 godina. Postavljena su 4 ogledna polja, veličine 5 ari (karta 1). Nadmorska visina i ekspozicija određeni su pomoću *Osnovne karte Gazdinske jedinice 'Stepin lug'*[5]. Nagib je određen pomoću Vertex III visinomera. Koordinate oglednih polja određene su pomoću Pidion BIP-6000 uređaja i programskog paketa *ArcGis.* Na svakom oglednom polju otvoren je po 1 pedološki profil, do dubine koja je bila dovoljna za definisanje zemljišta [6]. Fitocenološka pripadnost ustanovljena je na osnovu rekognosciranja terena i ranijih detaljnih istraživanja [7]. Kompleks se prostire između 44°30' i 45°30' s.g.š. i 18°30' i 17°30' i.g.d. od Griniča. Prema geološkoj karti okoline Beograda [8], na ovoj teritoriji javljaju se tercijerni i kredni krečnjaci, peščari, glinci i laporci, kao i serpentiniti. Klimatski uslovi odlikuju se umereno kontinentalnom klimom, sa srednjom godišnjom temperaturom vazduha od 12,4˚C (period 1990-2008. godine), uz velike oscilacije [9,10]. Srednja vrednost temperature u vegetacionom periodu iznosi 19,0˚C. Pluviometrijski režim karakteriše ukupna godišnja količina padavina od 710,5 mm. Hidrički bilans, za navedeni period, ukazuje da ovde vlada **subhumidna vlažnija klima tipa C_2**, povoljna za rast šumske vegetacije [9,10]. Definisanje ekološko-tipološke pripadnosti izvršeno je na osnovu tipološke definicije staništa na kome se sastojine nalaze, a ne na osnovu ekološko-tipoloških odlika samih sastojina, u smislu standardnog tipološkog postupka. Vegetacijsko-ekološki tipovi šuma tipološki su klasifikovani od najkrupnije klasifikacione tipološke kategorije (kompleksa tipova šuma) do ranga ekološke jedinice[11,12].



Ogledno polje	Odeljenje	Odsek	Opis	X	Y
1	17	o	V.P.S. crnog bora	7463285	4956144
2	12	o	V.P.S. crnog bora	7464335	4955096
3	14	e	V.P.S. kedra	7463345	4955869
4	12	j	V.P.S. duglazije	7464011	4955233

Karta 1. Karta šumskog kompleksa 'Stepin Lug' sa oglednim poljima

Rezultati istraživanja i diskusija

Ogledno polje OP1 - Veštački podignuta sastojina crnog bora (*Pinus nigra* Arnold) - Sastojina se nalazi u 17o odseku, na 270 m n.v. i zauzima površinu 0,54 ha. Ekspozicija je jug-jugoistok, nagib 25˚. Geološku podlogu čine ilovasti sedimenti. Koordinate oglednog polja su 7463285,3 E i 4956144,6 N Gaus-Krigerove projekcije zone 7. Zemljište je determinisano kao eutrično-smeđe zemljište ili gajnjača, predstavljeno građom profila Ol-A-(B)-C-R (Slika 1; Tabela 1), relativno plitke dubine (40 cm). Organični horizont čine četine primešane sa lišćem vrsta iz drugog biološkog položaja. A-horizont je moćnosti oko 10 cm, krupnozrnaste strukture. Po teksturi pripada peskovitoj ilovači. Boje je tamnosmeđe. Kambični (B) horizont predstavljen je dubinom od 30 cm. Strukturni agregati su krupnozrnasti do poliedrični. Teksturno pripada lakšim ilovačama. Boje je smeđe, koja na kontaktu sa C-horizontom prelazi u žutosmeđu boju. Povećano descedentno oticanje vode, fizičko-hemijske osobine i plitak profil, na prisojnoj strani, ukazuju na slabiju produktivnost ovog zemljišta. Vegetacijske karakteristike odlikuje potencijalna vegetacija šume sladuna i cera (Ass. *Quercetum farnetto-cerridis typicum* Rud (1940) 1949 *s. l.*). Sprat drveća čine: *Quercus farnetto, Q. cerris, Q. pubescens, Tilia tomentosa, Sorbus torminalis, Fraxinus ornus, Acer campestre, Ulmus campestris*. U spratu žbunja, pored edifikatora, nalaze se: *Cornus mas, Rosa canina, R. arvensis, Ligustrum vulgare, Evonimus europeus, E. verrucosa, Lonicera caprifolium, Acer tataricum, Viburnum lantana, Crataegus monogyna.* Prizemni sprat čine, pored edifikatora, i: *Dactylis polygama, Galium pseudoaristatum, Carex verna, Silene viridiflora, Genista ovata, Lathyrus niger, Cytisus supinus, Calamintha officinalis, C. clinopodium*, *Festuca vallesiaca*, *F. heterophylla*, *Lapsana communis, rubus tomentosa, Helleborus odorusm, Physospermum aquilegifolium, Asparagus tenuifolius, Crysantemum corymbosum, Orobus venetus* i dr.

Ogledno polje OP2 - Veštački podignuta sastojina crnog bora (*Pinus nigra* Arnold) - Sastojina se nalazi u 12o odseku, površine 3,46 ha, na 150 m n.v. Ekspozicija je istočna, nagib je 25˚. Geološka podloga je serpentinit. Koordinate oglednog polja su 7464335,9 E i 4955096,1 N Gaus-Krigerove projekcije zone 7. Zemljište je opisano kao humusno-silikatno (Tabela 1). Ima vrlo plitku dubinu od 22 cm. Građa profila je Ol-A-C-R (Slika 1). Ispod organičnog horizonta, koji iznosi 1,5-2 cm, nastavlja se humusni horizont, mrkosmeđe boje. Moćnost ovog horizonta iznosi 19-20 cm. Po strukturi agregati su krupnozrnasti do poliedrični. Teksturno pripada lakšim, peskovitim zemljištima. Sa dubinom postepeno prelazi u serpentinsku drobinu. Nagib terena, prisojne strane i plitak profil, kao i prisutna vegetacija ukazuju na kserotermost staništa. Vegetacijske karakteristike odlikuje potencijalna vegetacija šume sitne granice sa crnim jasenom (Ass. *Orno-Quercetum virgilianae* Gaj. 1955.). U spratu drveća javljaju se: *Quercus virgiliana, Fraxinus ornus, Quercus cerris, Ulmus minor.* Sprat žbunja čine edifikatorske vrste, *Cornus mas, Crataegus monogyna, Rhamnus cathartica, Evonimus verrucosa, Rosa canina, Rosa arvensis, Rosa rubiginosa, Rosa tomentosa.* U prizemnom spratu javljaju se edifikatori i vrste iz sprata žbunja: *Helleborus odorus, Euphorbia ciparisias, Calamintha officinalis, C. clinopodium, Lithospermum purpureo-coeruleum, Hypericum perforatum, Festuca ovina, Dictamnus albus, Alliaria officinalis, Ruscus aculeatus, Sedum maximum, Viola odorata, Glechoma hederacea, Veronica chamaedrys, Coronilla varia, Lychnis coronaria, Stachys recta, Bupleorum junceum, Dactylis polygama, Teuchrium chamedrys* i dr.

Ogledno polje OP3 - Veštački podignuta sastojina atlaskog kedra (*Cedrus atlantica* (Endl.) Manetti ex Carr.) - Sastojina se nalazi u 14e odseku, površine je 0,30 ha, na 270 m n. v. Ekspozicija je južna, nagib 15˚. Geološku podlogu čine ilovasti sedimenti. Koordinate oglednog polja su 7463345,0 E i 4955869,7 N Gaus-Krigerove projekcije zone 7. Zemljište je ilimerizovano eutrično smeđe sa građom profila Olf-A-(B)-C (Slika 1; Tabela 1), srednje duboko (60 cm). U Olf horizontu prisutna je organska prostirka u kojoj se jasno razlikuju četine i drugi organski ostaci. Dubine je 2-3 cm. Humusno-akumulativni horizont ima dubinu 25 cm i strukturno pripada prizmatičnim do poliedričnim agregatima, a teksturno peskovitoj ilovači. Kambični (B) horizont ima dubinu 32 cm, sa pojavom koloidnih opni bez izraženog eluvijalnog (E) horizonta. Ima karakter poliedrične strukture i ilovastu teksturu. Zbog južne ekspozicije i veće insoliranosti, zemljište ima srednje povoljne vodno-vazdušne osobine. Vegetacijske karakteristike odlikuje potencijalna vegetacija šume sladuna i cera (Ass. *Quercetum farnetto-cerridis typicum* Rud (1940) 1949 *s. l.*), opisana u okviru prikaza oglednog polja 1.

Ogledno polje OP4 - Veštački podignuta sastojina duglazije (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) - Sastojina se nalazi u 12j odseku, na 130 m n. v., površine 0,77 ha, Ekspozicija je severna, nagib 25˚. Geološka podloga je serpentinit. Koordinate oglednog polja su 7464011,4 E i 4955233,9 N Gaus - Krigerove projekcije zone 7. Na ovom matičnom supstratu opisano je i determinisano humusno-silikatno zemljište (tabela 1). To je plitko zemljišto, maksimalne dubine do 30 cm, sa građom profila Olf-A-AC-C-R (Slika 1). Morfologiju profila karakteriše humusni horizont, dubine 20 cm, ispod kojeg se nalazi sloj sitnih ili srednje krupnih odlomaka skeleta. Boje je mrkosmeđe. Ima peskovito-ilovastu teksturu. Po strukturi pripada krupnozrnastim do graškastim agregatima. Zbog severne ekspozicije ovo je vlažnija varijanta humusno-silikatnog zemljišta na serpentinitu koja daljom genezom prelazi u posmeđeno humusno-silikatno zemljište. Vegetacijske karakteristike odlikuje potencijalna vegetacija šume sitne granice sa crnim jasenom (Ass. *Quercetum cerridis-virgilianae serpentinicum* B. Jov *et* E. Vuk. 1977). Ova šuma je uslovljena pre svega geološkom podlogom i edafskim karakteristikama, tj. razvija se na vrlo plitkom do plitkom smeđem zemljištu na serpentinitu. Sve ovo ima za posledicu kserotermnije uslove za vegetaciju. Sprat drveća čine *Quercus virgiliana, Q. cerris, Q. daleshampii, Fraxinus ornus, Acer monspessulanum, Pirus piraster, Ulmus minor, Prunus mahaleb, Acer tataricum.* U spratu žbunja su edifikatorske vrste, *Viburnum lantana, Syringa vulgaris, Cornus mas, Ligustrum vulgare, Crataegus monogina, Juniperus communis.* Prizemni sprat čine edifikatori i vrste iz prizemnog sprata: *Brachypodium silvaticum, Pteridium aquilinum, Crysopogon gryllus, Teuchrium chamaedrys, Calamintha clinopodium, Euphorbia ciparisias, Festuca sulcata, F. vallesiana, Veronica austriaca, Galium verum, Stchys officinalis, Rumex acetosella, Sanquisorba minor, Hieracium piloseloides, Koeleria cristata, Thymus marschallianus, Dorycnium herbaceum, Andropogon ischaemum* i dr.

Slika 1. Morfologija pedoloških profila

Tabela 1. Fizičke karakteristike zemljišta na oglednim površinama

Ogled. polje	Horizont	Dubina (cm)	Oblik strukturnog agregata	Tekstura	Tip zemljišta	Vegetacija
OP1	OOl	<<2			**Eutrično - smeđe zemljište**	Ass. *Quercetum farnetto-cerridis typicum* Rud (1940) 1949 *s. l.*
	aA	110	krupnozrnast	peskovito - ilovasta		
	(B)	110-40	krupnozrnast do poliedričan	ilovasta		
	CC	>>40				
	RR					
OP2	OOl	11,5-2			**Humusno-silikatno zemljište**	Ass. *Orno-Quercetum virgilianae* Gaj. 1955.
	aA	22-20	krupnozrnast do poliedričan	peskovito - ilovasta		
	cC	>>20				
	rR					
OP3	OOlf	22-3			**Ilimerizovano eutrično-smeđe zemljište**	Ass. *Quercetum farnetto-cerridis typicum* Rud (1940) 1949 *s. l.*
	aA	33-28	prizmatičan do poliedričan	peskovito - ilovasta		
	((B)	228-60	poliedričan	ilovasta		
	CC	>>60				
OP4	OOlf	<<2			**Humusno-silikatno zemljište**	Ass. *Quercetum cerridis-virgilianae serpentinicum* B. Jov *et* E. Vuk. 1977)
	AA	22-22	krupnozrnast do graškast	peskovito-ilovasta		
	AAC	222-30				
	CC	>>30				
	RR					

Staništa na kojima su podignute veštačke sastojine četinara definisana su u sledeće tipološke klasifikacione kategorije[11, 12]:

OP1 - Veštački podignuta sastojina crnog bora (*Pinus nigra* Arnold) podignuta je na staništu okarakterisanom kao: **Tipična šuma sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis typicum*) na eutrično-smeđem zemljištu na ilovastim sedimentima**. Tipološka pripadnost definisana je kao:

- Kompleks kserotermofilnih sladunovo-cerovih i drugih tipova šuma;
- Cenoekološka grupa tipova šuma sladuna (*Quercion frainetto*) na smeđim i lesiviranim zemljištima;
- Ekološka celina šuma sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis*) na različitim smeđim i lesiviranim zemljištima;

Ekološka jedinica tipične šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis typicum*) na eutrično-smeđem zemljištu na ilovastim sedimentima.

OP2 - Veštački podignuta sastojina crnog bora (*Pinus nigra* Arnold) podignuta je na staništu okarakterisanom kao: **Šuma medunca i crnog jasena (*Orno-Quercetum virgilianae)* na humusno-silikatnom zemljištu na serpentinitu.** Tipološka pripadnost definisana je kao:

- Kompleks kserotermofilnih sladunovo-cerovih i drugih tipova šuma;
- Cenoekološka grupa tipova šuma kserotermnih hrastova (*Quercion pubescentis-petreae*) na lesu i neutralnim i bazičnim stenama;
- Ekološka celina šuma medunca i crnog jasena (*Orno-Quercetum virgilianae*) na pararendzinama i eutričnim rankerima na eutričnim i bazičnim silikatnim stenama;

Ekološka jedinica šume medunca i crnog jasena *(Orno-Quercetum virgilianae)* na humusno-silikatnom zemljištu na serpentinitu.

OP3 - Veštački podignuta sastojina atlaskog kedra (*Cedrus atlantica* (Endl.) Manetti ex Carr.) podignuta je na staništu okarakterisanom kao: **Tipična šuma sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis typicum*) na ilimerizovanom eutrično-smeđem zemljištu na ilovastim sedimentima**. Tipološka pripadnost definisana je kao:

- Kompleks kserotermofilnih sladunovo-cerovih i drugih tipova šuma;
- Cenoekološka grupa tipova šuma sladuna (*Quercion frainetto*) na smeđim i lesiviranim zemljištima;
- Ekološka celina šuma sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis*) na različitim smeđim i lesiviranim zemljištima;

Ekološka jedinica tipične šume sladuna i cera (*Quercetum frainetto-cerridis typicum*) na ilimerizovanom eutrično-smeđem zemljištu na ilovastim sedimentima.

OP4 - Veštački podignuta sastojina duglazije (*Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco) podignuta je na staništu okarakterisanom kao: **Šuma cera i medunca sa crnim jasenom (*Orno-Quercetum cerridis-virgilianae*) na humusno-silikatnom zemljištu na serpentinitu**. Tipološka pripadnost definisana je kao:

- Kompleks kserotermofilnih sladunovo-cerovih i drugih tipova šuma;
- Cenoekološka grupa tipova šuma kserotermnih hrastova (*Quercion pubescentis-petreae*) na lesu i neutralnim i bazičnim stenama;
- Grupa ekoloških jedinica šuma cera i medunca (*Orno-Quercetum cerridis-virgilianae*) na slabo razvijenim zemljištima na lesu i neutralnim i bazičnim stenama;

Ekološka jedinica šume cera i medunca sa crnim jasenom *(Orno-Quercetum cerridis-virgilianae)* na humusno-silikatnom zemljištu na serpentinitu.

Istraživane sastojine podignute su na staništima koja pripadaju Kompleksu kserotermofilnih sladunovo-cerovih i drugih tipova šuma. Ovaj kompleks obuhvata klimatogenu šumu navedenih edifikatorskih vrsta, koja prevladava u okviru hrastovog pojasa većeg dela centralne Srbije, sa brojnim svojim varijantama. Šume sladuna i cera najviše su antropogeno ugrožene i imaju znatno izmenjenu strukturu, što naročito karakteriše periurbane sredine, pa i sam objekat istraživanja. Iz navedenih razloga, na staništima u okviru ovog kompleksa često se sreću veštački podignute sastojine različitih vrsta drveća [13,14,15,16,17]. S obzirom da se radi o tipično lišćarskom staništu, koje predstavlja sekundarno stanište za unešene četinarske vrste, istraživane sastojine razdvojene su u ekološkom i prostornom nizu od primarnog tipa staništa, što, takođe, utiče na floristički biodiverzitet. Međutim, o ovome postoje oprečna mišljenja, kada su u pitanju antropogene šume; od toga da ovakve sastojine povećavaju floristički diverzitet [15,16,18], odnosno, smanjuju [19] ili da nemaju uticaj na isti[20]. U svakom slučaju, sastojine crnog bora i duglazije, u ovo doba starosti, manje su vitalne i ne nalaze se u svom cenološkom i ekološkom optimumu. Primetno je pojačano sušenje, nastalo usled sušnih perioda tokom 2012, 2013, 2015. i 2016. godine. Od entomoloških štetočina, prisutni su razni potkornjaci, veliki i mali borov srčikar, te sekundarni uzročnici sušenja. Usled sušenja i propadanja pojedinačnih stabala dolazi do širenja ekspanzivnih i invazivnih drvenastih vrsta, prvenstveno bagrema (*Robinia pseudoacacia* L.). Sa druge strane, atlaski kedar, kao vrsta sa znatnom edafskom valencom [9,10,21], na definisanom staništu na kojemu je izražena regresivna sukcesija tipova zemljišta i biljnih zajednica; ispoljava osobine vrste koja može da raste na sekundarnim staništima sa niskom produktivnošću. Ovakva staništa (kserotermna hrastova staništa) ne predstavljaju povoljne sredine za podizanje sastojina mnogih drugih autohotnih i alohtonih vrsta, te je atlaski kedar, u konkretnom slučaju, perspektivna vrsta za pošumljavanje, sa izraženim meliorativnim i funkcionalno-estetskim karakteristikama.

Zaključak

Na istraživanom području šumskog kompleksa 'Stepin Lug', velika kupiranost terena i raznolikost geološke podloge uslovili su obrazovanje raznolikih tipova zemljišta i raznovrsnu vegetaciju, pa samim tim i veliku raznolikost tipova staništa i vegetacijsko – ekoloških tipova šuma. S druge strane, jak antropogeni uticaj u prošlosti naročito se odrazio na edafske karakteristike i mikroklimatkse uslove ovog područja. Na osnovu sprovedenih istraživanja definisana je ekološko-tipološka pripadnost staništa na kojima su podignute sastojine autohotonih i alohtonih četinara, u cilju zaštite zemljišta i formiranja park-šume. Nesumnjivo je da u konkretnim uslovima staništa primarnih tipova šuma, istraživane sastojine pokazuju ograničenu ekološko-cenološku vitalnost i umanjenu funkcionalnu trajnost. Međutim, unešene vrste, u prvoj fazi rekonstrukcije ovog vrednog prostora, predstavljale su odgovarajuću osnovu za uspostavljanje funkcija prigradskih šuma i očuvanje ukupnih potencijala životne sredine velike gradske sredine. Za određivanje tipološke pripadnosti definisanih ekoloških jedinica potrebno je sprovesti daljnja tipološka proučavanja u sastojinama primarne strukture i sastava. U cilju postizanja funkcionalnog optimuma proučavanog šumskog kompleksa kategorisanog kao šuma posebne namene, prioritetni cilj gazdovanja je uspostavljanje primarnog tipološkog sastava na čitavom prostoru.

Pri budućem radu na rekonstrukciji šuma u istraživanom kompleksu mora se voditi računa o stepenu izmenjenosti biotopa, i terenu se mora pristupiti diferencirano, naročito s obzirom na edafske i mikroklimatske karakteristike pojedinih staništa.

Literatura

[1] Amidžić, L. (2014). *Biološka raznovrsnost*. Beograd, Srbija: Univerzitet Singidunum Fakultet za primenjenu ekologiju.
[2] Amidžić, L. (2016). *Očuvanje i unapređenje urbanih ekosistema.* Beograd, Srbija: Univerzitet Singidunum Fakultet za primenjenu ekologiju.
[3] Antić M., Jović N. & Avdalović B. (1977). *Ekološke karakteristike zemljišta park šume Titov Gaj*. Beograd, Srbija: Glasnik Šumarskog fakulteta u Beogradu br. 52. Univerzitet u Beogradu Šumarski fakultet. 53-63
[4] Mihailović, M. (1983). *Izletnička šuma Baba Velka, okosnica Titovog Gaja*. Šumarstvo. Beograd. 2. 57-64
[5] (2008): *Posebna osnova gazdovanja šumama za G.J. „Stepin Lug" (2009-2018)*. Beograd. Biro za projektovanje i planiranje u šumarstvu, JP za gazdovanje šumama 'Srbijašume'
[6] Škorić, A. Filipovski, Đ. & Ćirić, M. (1985). *Klasifikacija zemljišta Jugoslavije.* Sarajevo. Posebno izdanje, knjiga LXXVIII. Odeljenje prirodnih i matematičkih nauka, knjiga 13, Akademija nauka i umjetnosti BiH,
[7] Jovanović, B. & Vukićević, E. (1977). *Potencijalna vegetacija park šume Titov Gaj (sa kartom).* Glasnik Šumarskog fakulteta Univerziteta u Beogradu br. 52. Beograd. (15-52).
[8] https://geoliss.mre.gov.rs/karte/geomorf300.html
[9] Vukin, M. & Bjelanović, I. (2010). *Investigation of artificially established broadleaved Stands on the Territory of Stepin Lug.* Proceedings Vol. 2. International Scientific Conference 'Forest Ecosystems and climate Changes', Belgrade. Institute of Forestry, Belgrade. Serbia, 107-113.
[10] Vukin, M. (2016). *Ekološki potencijali i mere obnavljanja Lipovičke šume u cilju unapređenja stanja životne sredine grada Beograda,* Doktorska disertacija u rukopisu. Univerzitet Singidunum, Fakultet za primenjenu ekologiju Futura, Beograd
[11] Jović, N., Tomić, Z. & Jović, D. (2009). *Tipologija šuma.* Beograd, Srbija: Univerzitet u Beogradu Šumarski fakultet.
[12] Milošević, R. (2012). *Tipologija šuma.* Beograd, Srbija: Univerzitet u Beogradu Šumarski fakultet.
[13] Isajev, V., Vukin, M. & Ivetić, V. (2006). *Unošenje drugih vrsta drveća u hrastove šume sa posebnom namenom u Srbiji.* Šumarstvo (3). UŠITS. Beograd, 29-44.
[14] Vukin, M. (2015). *The quality of artificially established stands of common ash and Norway maple in Lipovica Forest-Belgrade.* International Conference 'Reforestation Challenges. University of Belgrade Faculty of Forestry. IUFRO. REFORESTA. Book of Abstracts. 03-06. June 2015. Belgrade – SERBIA, 49.
[15] Milošević, R. & Novaković Vuković, M. (2017). *The coenoological adaptability and vitality of artificially established stands in the forest of Hungarian oak and Turkey oak in Lipovica near Belgrade, Serbia.* Fresenius Environmental Bulletin, Vol. 26(2a), 1403-1409.
[16] Milošević, R., Novaković Vuković, M., Vukin, M. & Bićanin, M. (2022). *Ecological-coenological relationship and vitality of the Stands of common Ash and Austrian Pine established in the site og the Hungarian Oak-Turkey Oak Forest type (Quercetum farnetto-cerridis) in MU 'Lipovica'-Belgrade, Serbia*. Forestry (1-2). Serbia, Belgrade. UŠITS. 113-128.

[17] Antić, M. (2017). *Tipološka pripadnost veštački podignutih sastojina u Gazdinskoj jedinici 'Stepin lug'*. Beograd, Srbija. Master radu u rukopisu. Univerzitet u Beogradu Šumarski fakultet.
[18] Nagaike, T. (2002). *Differences in plant species diversity between conifer (Larix kaempferi) plantations and broadleaved (Quercus crispula) secondary forests in Central Japan*. For. Ecol. Manag. vol. 168, 111-123.
[19] Gomez-Aparicio, L., Zavala, A. M., Bonet, J. F. & Zamora, R. (2009). *Are pine plantations valid tools for restoring Mediterranean forests*? *An assessment along abiotic and biotic gradients*. Ecological Applications, Vol. 19(8), 2124-2141.
[20] Hofstede, R.G.M., Groenendijk, J.P., Coppus, R., Fehse, J.C. & Sevink, J. (2002). *Impact of pine plantations on soils and vegetation in the Ecuadorian High Andes.* Mountain Research and Development. Vol. 22(2), 159-167
[21] Bunuševac, T. & Jovanović, B. (1967). *Atlaski kedar (Cedrus atlantica Mann.) na staništu cera sa sladunom (Quercetum confertae-cerris) u Srbiji.* Insititu za šumartsvo id rvnu industriju. Beograd, 1-68.

ISBN: 978-86-7031-623-2